Chemische und mineralogische Studien am Granat.

(Mit zwei Tafeln.)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät

der

Ruprecht-Karls-Universität zu Heidelberg

vorgelegt von

M. Seebach

aus Crefeld

Assistent am mineralog.-geolog. Institut der Universität zu Heidelberg.

Heidelberg.

Buchdruckerei von Karl Rössler.

1906.

Emil und Bertha Seebach

gewidmet.

Inhaltsübersicht.

Einleitendes.

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zeigten F. v. Kobell[1]) und G. Magnus, dass die Granaten mit Ausnahme des Pyrops nach dem Glühen bezw. Schmelzen mit Salzsäure gelatinieren, und dass gleichzeitig durch den Schmelzprozess ihr spezifisches Gewicht — infolge des Ueberganges aus dem krystallisierten Zustande in den amorphen — im Durchschnitt um ein Fünftel sich verringere. P. Jannasch[3]) sprach indes auf Grund neuerer Untersuchungen die Ansicht aus, dass ausser dem Pyrop auch noch andere Granaten durch das Schmelzen nicht aufgeschlossen werden, d. h. darnach mehr oder weniger in Salzsäure unlöslich bleiben.

Auf Herrn Professor P. Jannaschs Veranlassung habe ich mir nun die Aufgabe gestellt, die verschiedensten Granaten auf ihre Eigenschaft, nach dem Schmelzen mit Salzsäure zu gelatinieren, zu prüfen und, wo diese Methode versagt, dafür die Aufschliessung mit Borsäureanhydrid anzuwenden.

Ferner folgte ich einer Anregung Herrn Geheimrats H. Rosenbusch, indem ich die analysierten Granaten einer mineralogischen Untersuchung unterzog und in erster Linie auch festzustellen versuchte, ob und in welcher Weise das spezifische Gewicht und der Brechungsexponent bei den Granaten durch Schmelzen derselben verändert werden.

1) Kastners Archiv für die gesamte Naturlehre, X. 1827, pag. 15; Schweiggers Journal für Physik und Chemie, Bd. XIV, 283; 1832.

2) Poggendorfs Annalen, Bd. XXIV, 115; 1850.

3) Jannasch, Gesammelte chem. Forschungen, Bd. I, 219.

Das bei den Aufschliessungsversuchen angewendete Borsäureanhydrid wurde nach der von C. Pfeil[1]) angegebenen Methode gereinigt, wodurch eine Borsäure resultierte, die sich für genaue wissenschaftliche Arbeiten als vollkommen rein erwies. Die bis jetzt im Handel als chemisch reines Borsäureanhydrid erscheinenden Präparate, die für gewöhnliche Arbeiten genügen mögen, dürften für exakte wissenschaftliche Untersuchungen kaum geeignet sein, da selbst die reinsten derselben im Durchschnitt bis zu 0.5% Verunreinigungen enthalten. Das nach C. Pfeils Methode gereinigte Borsäureanhydrid hinterliess nach dem Verflüchtigen der Borsäure mit salzsaurem Methylalkohol in keinem Falle mehr als 0.007% Rückstand, was mehrere Versuche feststellten[2]).

Beim Schmelzen der Granaten im Platintiegel ergab sich ein Uebelstand, den schon G. Magnus[3]) bei ähnlichen mit Vesuvian angestellten Schmelzversuchen beobachtete, nämlich das mehr oder weniger feste Anhaften an das Platin. Die Granaten schmelzen im allgemeinen bei Anwendung hinreichend starker Hitze verhältnismässig leicht und vollkommen; allein bei der hohen Temperatur des Sauerstoffgebläses, das ich bei meinen Versuchen zur Erzielung guter und homogener Schmelzen in allen Fällen — ein besonderer Schmelzofen stand mir leider nicht zur Verfügung — anwenden musste, wird die innere Wand des Tiegels manchmal etwas rauh, oder das Platin so weich, dass es sich an manchen Stellen fest mit der Schmelze verbindet und es fast unmöglich ist, letztere aus dem Tiegel zu entfernen, ohne denselben zu opfern. In einem Falle sah ich mich infolgedessen gezwungen, die Schmelze, deren Entfernung aus dem Tiegel mir nicht gelang und den ich wegen seiner Grösse nicht zersägen wollte, im Tiegel selbst mit Salzsäure zu behandeln. In allen andern Fällen aber wurde die Schmelze — was schon hier andeutungsweise gesagt sei — aus dem

1) C. Pfeil, Inaugural-Dissertation, Heidelberg 1901.

2) Die Darstellung von Salzsäure-Methylalkohol siehe in P. Jannasch: Prakt. Leitfaden d. Gewichtsanalyse, 2. Aufl. S. 266.

3) Annalen der Chemie und Physik, XXI, 50. 1831.

Tiegel entfernt, im Stahlmörser zerkleinert, das gröbliche Pulver in einer Achatschale fein zerrieben und dieses Material in einer grossen Platinschale mit Salzsäure digeriert.

Sämtliche für die Untersuchungen angewandte Reagenzien wurden einer sorgfältigen Prüfung, respektive Reinigung unterzogen. Das Material für meine Untersuchungen verdanke ich der Güte der Herren Professoren V. Goldschmidt und P. Jannasch. Die folgenden Untersuchungen, die ich teils im chemischen Laboratorium, teils im mineralogisch-geologischen Institut der Universität Heidelberg vornahm, wurden im Sommersemester 1901 begonnen und Ende Wintersemester 1902 zum Abschluss gebracht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat H. Rosenbusch, sowie den Herren Professoren P. Jannasch und V. Goldschmidt auch an dieser Stelle für ihr Wohlwollen und das freundliche Interesse, das sie meiner Arbeit entgegenbrachten, herzlich zu danken.

I. Melanit von Frascati (Albaner Gebirge).

Die schön sammetschwarzen, wohl ausgebildeten Krystalle zeigten die bei Granaten häufige Kombination von ∞O (110) mit $2O2$ (211) und waren so stark opak, dass sie erst in sehr dünnen mit dunkel gelbbrauner Farbe durchsichtig werdenden Schliffen auf ihre Reinheit geprüft werden konnten. Bei Anwendung starker Vergrösserung wurden in einem der Dünnschliffe einige äusserst winzige Einschlüsse sichtbar; im übrigen erwies sich das Material als vollkommen isotrop. Einer der Krystalle, der beim Zerschlagen makroskopische Einschlüsse von Kalkspat erkennen liess, wurde selbstverständlich von den Untersuchungen ausgeschlossen.

Löslichkeit in Salzsäure.

Die im Stahlmörser ziemlich fein gepulverte Substanz wurde vor dem Leuchtgasgebläse stark erhitzt. Erst nach 45 Minuten war alle Substanz vollständig geschmolzen, nachdem sie vorher nur stark zusammensinterte. Der Platintiegel wurde schnell in Eiswasser abgekühlt, die schwarz gefärbte, homogen aussehende glasige Schmelze, die im Schliffe mit brauner Farbe schwer durchsichtig wird und bei $+$ Nicols sich als vollständig isotrop erweist, durch Beklopfen des Tiegelbodens mit einem starken Platinspatel aus dem Tiegel entfernt, gepulvert, in eine grosse Platinschale gegeben und mit verdünnter Salzsäure (1 : 1) auf dem Wasserbade erwärmt. Nach drei Stunden hatte sich trotz fleissigen Rührens nur ein Teil der Schmelze gelöst. Die Lösung wurde nun zur Trockene verdampft, der Rückstand wieder mit Salzsäure übergossen

und diese Operation mehrmals wiederholt. Die immer stark gelb gefärbte Lösung liess schliessen, dass durch die Behandlung mit Salzsäure die Hauptmenge des Eisens aus der gepulverten Substanz ausgezogen wurde. Der zum Schlusse verbleibende Rückstand wurde nochmals mit Salzsäure aufgenommen, samt der abgeschiedenen gelatinösen Kieselsäure abfiltriert und gut mit heissem Wasser ausgewaschen. Das zur Staubtrockene verdampfte Filtrat wurde zwei Stunden lang im Trockenschrank auf 110° erhitzt, um die noch ausgeschiedene geringe zweite Menge Kieselsäure in den unlöslichen Zustand überzuführen, dann 5 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben, 10 Minuten bedeckt stehen gelassen, mit Wasser verdünnt, auf dem Wasserbade erwärmt und die zweite Menge Kieselsäure abfiltriert. Beide Mengen Kieselsäure wurden nebst dem unlöslichen Rückstande verascht und gewogen. Die Filtrate wurden nicht weiter untersucht, da es sich nur um die Bestimmung des in Salzsäure unlöslichen Teils der Substanz handelte. Es waren ausser der Kieselsäure 62.55 % des geschmolzenen Melanits gelöst worden, also immer noch ein geringer Teil desselben (2—3 %) ungelöst geblieben.

Der gewogene, ungelöst gebliebene Rückstand nebst der Kieselsäure wurde im Platintiegel nach Durchfeuchtung mit einigen Tropfen Schwefelsäure mit Flussäure übergossen, gut umgeschüttelt und auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem das gebildete Siliciumfluorid und die überschüssige Flussäure verflüchtigt, die Schwefelsäure im Nickelbecher abgeraucht und der Rest der letztern durch leichtes Glühen des Tiegels entfernt war, wurde der Rückstand gewogen. Das Gewicht desselben nahm nach nochmaliger Behandlung mit Flussäure und Schwefelsäure nicht ab, ein Beweis, dass alle Kieselsäure verflüchtigt war. — Der mit Flussäure nicht flüchtige Rückstand, auf Titansäure geprüft, ergab 0.71 % dieser Substanz.

Zu obigem Versuche wurden 1.3885 gr der gepulverten Melanitschmelze angewandt. Der in Salzsäure unlösliche Rückstand einschliesslich der abgeschiedenen Kieselsäure betrug 0.5200 gr = 37.45 %; der mit Flussäure nicht

flüchtige Rückstand 0.0386 gr = 2.78 %; folglich die zum löslichen Teil gehörende Kieselsäure 0.4814 gr = 34.67 %. Ausser der bereits erwähnten Menge von 0.71 % Titansäure enthielt der in Salzsäure unlösliche und mit Flussäure nicht flüchtige Rückstand der Schmelze, welcher mit kalzinierter Soda aufgeschlossen wurde, Eisen und Tonerde, auf deren gesonderte quantitative Trennung ich jedoch Verzicht leistete.

Aufschliessung mit Borsäureanhydrid.

Da also der geschmolzene Melanit durch Salzsäure nicht vollständig zersetzbar war, wurde versucht, das ursprüngliche ungeschmolzene Mineralpulver mit Borsäureanhydrid aufzuschliessen. Die Granaten wurden mit kleinen Abweichungen nach der von Jannasch[1]) und seinen Schülern ausgearbeiteten Methode durch Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Von dem für diese Aufschliessungsversuche präparierten Borsäureanhydrid wurde für den jeweiligen Versuch eine nicht zu kleine Menge abgewogen und davon ein Teil zur Herstellung einer dünnen Borsäureanhydrid-Glasschicht auf dem Boden des Schmelztiegels benutzt. Bei ganz neuen und glatten Tiegeln kann man diese Vorsichtsmassregel, durch welche ein inniges Mischen des aufzuschliessenden Mineralpulvers mit dem Borsäureanhydrid sehr erleichtert, die Aufschliessung selber aber sehr begünstigt wird, auch ausser Acht lassen. Da indes dieses Verfahren keine grosse Mühe verursacht und schnell von statten geht, sollte man sich daran gewöhnen, es stets anzuwenden. Sobald aber die Schmelztiegel durch öftern Gebrauch etwas rauh geworden und ihre glatte Form mehr oder minder eingebüsst haben, ist die erwähnte Vorsichtsmassregel geradezu unerlässlich. Man verhütet durch ihre Anwendung, dass sich geringe Anteile der aufzuschliessenden Substanz in der Bodenrandrinne des Tiegels festsetzen, wo sie sonst unter Umständen unvollkommen oder gar nicht aufgeschlossen werden. Die Entstehung einer Randrinne sowie anderer

---

1) P. Jannasch, Leitfaden d. Gewichts-Analyse, 2. Aufl. 1904.

Unebenheiten der innern Tiegelwandung ist auf die Dauer wegen des zur Entfernung der Schmelzen aus dem Tiegel nötigen Beklopfens der untern Tiegelpartien ebensowenig zu vermeiden, wie ihre vollkommene Wiederbeseitigung — wenn man den Tiegel nicht nach jedem Versuch aushämmern lassen will — nur schwer zu erreichen ist.

Auf die obige Borsäureglasschicht wurde nun ein zweiter Anteil des aus Alkohol umkrystallisierten Borsäureanhydrids gegeben, die abgewogene Substanzmenge hinzugefügt und beide mittels eines passenden Platinspatels innig gemischt und zwar in der Weise, dass während des Mischens ein schmaler Borsäureanhydridring die Mischung vor der unmittelbaren Berührung mit der seitlichen Tiegelwand bewahrte. Die Mischung wurde zuerst mit etwas feinem, dann mit einer dünnen Schicht gröblich gepulverten Borsäureanhydridglases bedeckt. Hierdurch liess es sich vermeiden, dass während des Schmelzens die aus der umkrystallisierten Borsäure etwa noch entweichenden Dämpfe winzige Stäubchen des Granatpulvers mit sich fortrissen. Zum Schmelzen des Gemisches wurde der Tiegel auf einen Stativring mit innerm Platinring in der Form der beigefügten Zeichnung (s. S. 21) gesetzt und sehr allmählich erhitzt. Wenn es sich ereignete, dass beim Steigen der Schmelze Teilchen derselben bezw. der Substanz an der Tiegelwand hängen blieben, wurde, nachdem die Schmelze in ruhigen Fluss gekommen, noch etwas Borsäureanhydridglas hinzugefügt, welches beim Aufblähen sämtliche Randpartikel der Schmelze mit sich nimmt und sie herunterschmilzt. Schliesslich wurde die Schmelze solange vor dem Gebläse erhitzt, bis sie blasenfrei, recht dünnflüssig und homogen geworden war. Im übrigen wurden die Schmelzen nach dem von P. Jannasch in seinem Leitfaden der Gewichtsanalyse angegebenen Verfahren analysiert, das in den Granaten etwa enthaltene Mangan von Tonerde, Eisenoxyd und Kalk nach dem von Jannasch und F. Rühl[2]) veröffentlichten Verfahren getrennt.

Beim ersten Aufschliessungsversuch wurden 0.6095 gr

1) P. Jannasch, Gewichtsanalyse, 4. Aufl. S. 149.

fein pulverisierten und gebeutelten Melanitpulvers mit 9 gr Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Nach $^1/_2$ stündigem Erhitzen resultierte eine graubräunlich gefärbte, trübe, nur an den Kanten durchscheinende Schmelze, die sich innerhalb 20 Minuten klar und vollständig in salzsaurem Methylalkohol löste. — Die analytische Untersuchung dieser Lösung ergab:

I.

SiO_2	0.210100 gr	=	34.47 %
TiO_2	0.016020 „	=	2.63 „
Al_2O_3	0.033900 „	=	5.56 „
Fe_2O_3	0.129856 „	=	21.31 „
FeO	0.012099 „	=	1.99 „
MnO	0.004000 „	=	0.66 „
CaO	0.195100 „	=	32.01 „
MgO	0.010120 „	=	1.66 „
K_2O	Spuren		—
Na_2O	—		—
	0.611295 gr		100.29 %

Die Eisenoxydulbestimmung wurde nach der Methode von Pebal-Doelter[1]) durch Aufschliessung der Substanz mit Flussäure und Schwefelsäure und Titrierung des Eisens mit Kaliumpermanganat ausgeführt: 0.4774 gr Substanz erforderten 1.35 ccm Kaliumpermanganat (1 ccm = 0.005464 gr Eisen); somit wurden 0.007371 gr Eisen oxydiert, entsprechend 0.009477 gr = 1.99% Eisenoxydul oder 0.01053 gr Eisenoxyd. Diese Werte, auf 0.6095 gr des zur Analyse verwandten Melanitpulvers berechnet, ergeben 0.012099 gr Eisenoxydul oder 0.013444 gr = 2.21 % Eisenoxyd. Die Gesamteisenmenge betrug 23.51 % Eisenoxyd; mithin sind in dem untersuchten Melanit 23.51% — 2.21% = 21.30 % Eisenoxyd neben 1.99 % Eisenoxydul enthalten. — Bei einer andern Eisenoxydulbestimmung erforderten 0.5362 gr Substanz 1.50 ccm Kaliumpermanganat, woraus sich 0.010880 gr Eisenoxydul = 2.03 % berechnen.

1) P. Jannasch, Gewichtsanalyse, 4. Aufl. S. 379.

Wasserbestimmungen nach der Bleioxyd- resp. Boraxmethode führten zu keinem positiven Ergebnis. Bei der Verflüchtigung der Kieselsäure durch Flussäure verblieb ein Rückstand von 0.0072 gr = 1.18 %, welcher aus Titansäure bestand, und welchem unwägbare Spuren von Eisen beigemengt waren.

Da der Gehalt an Titansäure im Melanit schwankt, und es von Interesse sein dürfte zu erfahren, innerhalb welcher Grenzen dieses Schwanken sich bei Material von einem und demselben Fundort erstreckt, da überdies kaum anzunehmen ist, dass ein Gehalt an Titansäure die Aufschliessbarkeit des Melanits durch Borsäureanhydrid überhaupt erschweren wird, machte ich noch einige Aufschliessungen, wobei ich das Melanitpulver mit etwas mehr Borsäureanhydrid aufschloss und die Schmelzdauer verlängerte. Diese Untersuchungen ergaben folgende Resultate:

II.

0.9053 gr Substanz (neuer Krystalle) wurden mit 12 gr Borsäureanhydrid gemischt und 40 Minuten vor dem Gebläse im dünnen Schmelzfluss erhalten. Die Schmelze löste sich wie bei den folgenden Versuchen innerhalb 20 bis 25 Minuten leicht und vollständig in salzsaurem Methylalkohol. Beim Verflüchtigen der Kieselsäure hinterblieb ein Rückstand von 0.0005 gr = 0.06 %, welcher aus Titansäure bestand.

SiO_2	0.316700 gr	=	34.98 %
TiO_2	0.013300 „	=	1.47 „
Al_2O_3	0.047900 „	=	5.29 „
Fe_2O_3	0.202432 „	=	22.36 „
FeO	0.015460 „	=	1.99 „
MnO	0.005100 „	=	0.56 „
CaO	0.297200 „	=	32.83 „
MgO	0.013500 „	=	1.49 „
K_2O	Spuren		—
Na_2O	—		—
	0.911592 gr		100.97 %

III.

0.7790 gr (neuer Krystalle) wurden mit 15 gr Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Schmelzdauer: eine Stunde. Der nach der Verflüchtigung der Kieselsäure hinterbleibende Rückstand war nicht wägbar.

SiO_2	0.266500 gr	=	34.21 %
TiO_2	0.015900 „	=	2.04 „
Al_2O_3	0.044700 „	=	5.74 „
Fe_2O_3	0.170617 „	=	21.90 „
FeO	0.015464 „	=	1.99 „
MnO	0.004700 „	=	0.60 „
CaO	0.256500 „	=	32.93 „
MgO	0.007600 „	=	0.98 „
K_2O	—		—
Na_2O	—		—
	0.781981 gr		100.39 %

IV.

Es wurden 1.0398 gr (neuer Krystalle) mit 15 gr Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Schmelzdauer: eine Stunde. Wegen einiger grösserer Stücke dauerte es eine 1/2 Stunde, bis die Schmelze sich vollständig in salzsaurem Methylalkohol gelöst hatte. Die Kieselsäure hinterliess nach ihrer Verflüchtigung keinen wägbaren Rückstand.

SiO_2	0.366900 gr	=	35.29 %
TiO_2	Spuren		—
Al_2O_3	0.053800 „	=	5.17 „
FeO_3	0.231065 „	=	22.22 „
FeO	0.020641 „	=	1.99 „
MnO	0.008100 „	=	0.78 „
CaO	0.338300 „	=	32.54 „
MgO	0.018500 „	=	1.78 „
K_2O	0.001500 „	=	0.14 „
NaO	—		—
	1.038806 gr		99.91 %

In den folgenden Tabellen sind die Berechnungsresultate der Molekularzahlen der vier vorstehenden Analysen gegeben, die, wie die Analysen selbst, bedeutende Abweichungen aufweisen.

I.

	%		r	Atom-Gewicht	Molekularzahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	34.47	Si	16.21	28.40	0.5708	0.6145	3.27	3
TiO_2	2.63	Ti	1.23	48.13	0.0437			
Al_2O_3	5.56	Al	2.95	27.08	0.1089	0.18775	1.00	1
Fe_2O_3	21.31	Fe	14.93	56.00	0.2666			
FeO	1.99	Fe	1.55	56.00	0.0276	0.6479	3.45	3
MnO	0.56	Mn	0.43	55.09	0.0078			
CaO	32.01	Ca	22.86	40.00	0.5715			
MgO	1.66	Mg	1.00	24.38	0.0410			
	100.29	O	39.15	16.00	2.4469	2.4469	13.03	12

II.

	%		r	Atom-Gewicht	Molekularzahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	34.98	Si	16.45	28.40	0.5792	0.6037	3.15	3
TiO_2	1.47	Ti	0.69	48.13	0.0245			
Al_2O_3	5.29	Al	2.81	27.08	0.1038	0.19165	1.00	1
Fe_2O_3	22.36	Fe	15.65	56.00	0.2795			
FeO	1.99	Fe	1.55	56.00	0.0276	0.6581	3.43	3
MnO	0.56	Mn	0.43	55.09	0.0078			
CaO	32.83	Ca	23.45	40.00	0.5862			
MgO	1.49	Mg	0.89	24.38	0.0365			
	100.97	O	39.05	16.00	2.4406	2.4406	12.74	12

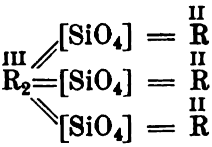
III.

	%		r	Atom-Gewicht	Molekularzahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	34.21	Si	16.09	28.40	0.5666	0.6044	3.13	3
TiO_2	2.04	Ti	0.95	48.13	0.0378			
Al_2O_3	5.74	Al	3.04	27.08	0.1123	0.19305	1.00	1
Fe_2O_3	21.90	Fe	15.33	56.00	0.2738			
FeO	1.99	Fe	1.55	56.00	0.0276	0.6483	3.36	3
MnO	0.60	Mn	0.47	55.09	0.0085			
CaO	32.93	Ca	23.52	40.00	0.5880			
MgO	0.98	Mg	0.59	24.38	0.0242			
	100.39	O	38.85	16.00	2.4281	2.4281	12.58	12

IV.

	%		r	Atom-gewicht	Moleku-larzahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	35.29	Si	16.59	28.40	0.5843	0.5843	3.08	3
Al_2O_3	5.17	Al	2.74	27.08	0.1012	0.18945	1.00	1
Fe_2O_3	22.22	Fe	15.55	56.00	0.2777			
FeO	1.99	Fe	1.55	56.00	0.0276			
MnO	0.78	Mn	0.60	55.09	0.0109			
CaO	32.59	Ca	23.24	40.00	0.5811	0.6670	3.52	3
MgO	1.78	Mg	1.08	24.38	0.0443			
K_2O	0.14	K	0.12	39.15	0.0031			
	99.91	O	38.44	16.00	2.4025	2.4025	12.68	12

Aus dem arithmetischen Mittel der vier Melanitanalysen wurden für die Formelberechnung dieses Granaten die aus der nächsten Tabelle ersichtlichen Molekularzahlen erhalten, nach welchen sich $\overset{II}{R} : \overset{III}{R} : Si : O$ verhalten wie 3.44 : 1 : 3.12 : 12.68. Hierfür ist 3 : 1 : 3 : 12 zu setzen, und wir erhalten für die Granatmischung $\overset{II}{R}_3 \overset{III}{R}_2 Si_3 O_{12}$, was der allgemeinen Granatformel



entspricht.

	%		r	Atom-gewicht	Moleku-larzahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	34.74	Si	16.34	28.40	0.5752	0.59440	3.12	3
TiO_2	1.54	Ti	0.93	48.13	0.0192			
Al_2O_3	5.44	Al	2.89	27.08	0.1065	0.19045($=\overset{III}{R}$)	1.00	1
Fe_2O_3	21.95	Fe	15.37	56.00	0.2744			
FeO	1.99	Fe	1.55	56.00	0.0276			
MnO	0.65	Mn	0.50	55.09	0.0091	0.65500($=\overset{II}{R}$)	3.44	3
CaO	32.58	Ca	23.27	40.00	0.5818			
MgO	1.48	Mg	0.89	24.38	0.0365			
	100.37	O	38.63	16.00	2.4143	2.41433	12.68	12

Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts wurde das Mineral in feine Splitter zerschlagen, von diesen möglichst gleichmässiges Material ausgesucht und dasselbe zur Entfernung der dem Mineral etwa anhängenden Luftblasen ausgekocht. Da die Schmelzen fast durchweg — wenn auch nicht immer makroskopische — Bläschen zeigten, wurden sie pulverisiert und das Pulver im Pyknometer so lange auf dem kochenden Wasserbade unter zeitweisem Umschütteln erhitzt, bis sämtliche Bläschen verschwunden waren. Letztere Methode ist zwar wegen der Bestimmung des absoluten Gewichtes etwas umständlicher, als wenn man das Mineral in Form von Splittern anwendet, sie hat dafür aber den Vorteil, dass auf diese Weise auch vorhandene mikroskopische Gaseinschlüsse oder Hohlräume unschädlich gemacht werden können. Die Befürchtung, bei Anwendung von gepulverten Mineralien zu hohe Werte zu erhalten, erwies sich durch einige mit Splittern bzw. Pulver desselben Minerals ausgeführte spezifische Gewichtsbestimmungen, die zu gut übereinstimmenden Werten führten, als unbegründet.

1.3351 gr ungeschmolzenen Melanits verdrängten im Pyknometer bei 16.5° — 0.3535 gr Wasser, woraus sich das spezifische Gewicht zu 3.774 berechnet. Von der Melanitschmelze, die im Schliff mit brauner Farbe durchsichtig wird und sich als völlig isotrop und frei von Einschlüssen erweist, verdrängten 1.1123 gr im Pyknometer bei 20° bezw. 19° — 0.339994 gr Wasser, nach welchen Werten das spezifische Gewicht 3.263 beträgt. Danach hatte sich also das spezifische Gewicht des Melanits durch das Schmelzen um 0.511 oder 13.54% verringert. — Wo, wie im vorliegenden Falle, die Temperatur sich zwischen den verschiedenen Wägungen änderte, wurde bei der Berechnung des spezifischen Gewichts aus den erhaltenen Daten die Ausdehnung des Glases und des Wassers berücksichtigt. (Vgl. hierüber „Kohlrausch“ Praktische Physik, 8. Aufl., pag. 62 und 63).

Bestimmung des Brechungsexponenten.

Die Bestimmung des Brechungsexponenten wurde bei allen untersuchten Granaten nach der Methode der Minimalablenkung vorgenommen. Soweit die Durchsichtigkeit des Materials es erlaubte, wurden zur Erzielung grösserer Genauigkeit die brechenden Winkel der Prismen so gewählt, dass sie sich ihrem zulässigen Maximalwert möglichst näherten; in andern Fällen, wo die Substanz mehr oder weniger undurchlässig für Licht war, musste die Grösse des brechenden Winkels lediglich von der Durchsichtigkeit der brechenden Kanten der in Frage kommenden Prismen abhängig gemacht werden. Bei sämtlichen Angaben der Brechungsexponenten ist der brechende Winkel mit φ, die Ablenkung, die der Lichtstrahl durch das Prisma erfahren, mit δ bezeichnet worden. Der Brechungsexponent „n" berechnet sich aus diesen beiden Werten nach der bekannten Formel

$$n = \frac{\sin\frac{\varphi + \delta}{2}}{\sin\frac{\varphi}{2}}$$

und wurde, so weit es angängig, für Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht bestimmt. Mit einigen wenigen Ausnahmen beschränken sich die Messungsfehler auf die vierte Dezimale; bei den durchsichtigen Granatvarietäten bezw. deren Schmelzen stimmen die Werte für die Brechungsexponenten durchweg in der dritten Dezimale überein.

Da der Melanit nur schwer durchsichtig wird, mussten Prismen mit relativ sehr kleinen brechenden Winkeln geschliffen werden, was bei der Sprödigkeit dieses Granaten — namentlich im geschmolzenen Zustande — nicht geringe Mühe erfordert. Die Messungen ergaben folgende Werte:

$$\varphi = 8^{0}\,27'\,30''\,(\pm 30''),\quad \delta_{Li} = 8^{0}\,12'\,00'',\quad \delta_{Na} = 8^{0}\,16'\,00'',\quad \delta_{Tl} = 8^{0}\,21'\,30''\,(\pm 30'');$$

daraus berechnen sich

$$n_{Li} = 1.8471,\quad n_{Na} = 1.8560,\quad n_{Tl} = 1.8658;$$

die Dispersion für Lithium- und Thalliumlicht

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0187.$$

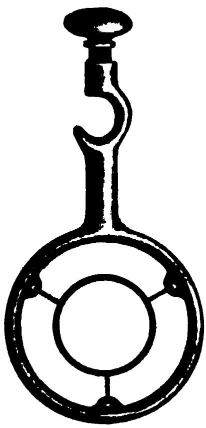
Für den geschmolzenen Melanit sind die entsprechenden Werte:

$$\varphi = 5^0\ 54'\ 00'',\ \delta_{Li} = 4^0\ 27'\ 00'',\ \delta_{Na} = 4^0\ 32'\ 00'',$$

daraus

$$n_{Li} = 1.7526,\ n_{Na} = 1.7667.$$

δ_{Tl} konnte für die Melanitschmelze wegen ihrer sehr geringen Durchsichtigkeit und der daraus folgenden Lichtschwäche der Spektren nicht bestimmt werden. Der Brechungsexponent des Melanits hat nach obigen Bestimmungen bei der geschmolzenen Substanz nicht unbedeutend abgenommen und zwar für Lithium 0.0945, für Natrium 0.0893; die Dispersion hat sich ebenfalls merklich verändert; für die ungeschmolzene Substanz ist $n_{Na} - n_{Li} = 0.0089$, für die geschmolzene $n_{Na} - n_{Li} = 0.0141$.



II. Demantoid von Polewskoi Zawod (Ural).

Das für die Untersuchungen zur Verwendung gelangende Material bestand aus gelblich-grün bis schön smaragdgrün gefärbten Geröllen von starker Pelluzidität, die wie die Demantoide anderer Fundorte*) von dünnen Schalen von Serpentinasbest umhüllt waren. Durch leichte Hammerschläge konnten die Demantoidkerne ohne Mühe vollständig von ihrer Umhüllung befreit werden. In Dünnschliffen untersucht verhielt sich das Mineral zwischen gekreuzten Nicols durchweg

---

*) 1. Demantoid vom Bache Bobrowka, südwestlich vom Dorfe Poldnewaja im Syssertzker Bezirk am Westabhang des Urals: „durchsichtige, hell gelblich-grüne bis tief smaragdgrüne, auch gelbbraune Körner — sehr selten mit Krystallflächen (110) (211) — finden sich mit Dolomit, Tonsubstanz und Magnetit auf Kluftflächen eines serpentinartigen Gesteins, in Serpentinasbest eingebettet und von Häuten desselben umhüllt. Dichte 3.828 nach Rammelsberg, 3.838 – geschmolzen 3.340 nach Lösch." (C. Hintze, Handbuch der Mineralogie, 2. Bd. S. 90).

2. Granat vom Geisspfadpass in Oberwallis, in den Minen zwischen Marienbiel und dem Passweg: „entweder runde, grüne Körner, die mit verworrenfaserigem Asbest gemischt zu bis faustgrossen Knollen zusammentreten, oder in vollkommen ausgebildeten Krystallen, die parallelfaserigem Asbest eingelagert sind." (H. Preiswerk, Ueber Dunitserpentin am Geisspfadpass in Oberwallis, Dissertation, Basel 1901.)

3. Aehnliche Granaten sind von der Rympfischwänge am Findelengletscher bekannt [Kenngott, Die Minerale der Schweiz, pag. 131. Analyse von Merz (Naturforschende Gesellschaft Zürich 1861, 6, Heft 4)]. Auch diese lagern in Serpentinasbest. Ebenso ist der als Edelstein geschätzte Demantoid von Syssertzk am Ural nach den Darstellungen von A. Lösch [Lösch, Ueber Kalkeisengranat (Demantoid) von Syssertzk am Ural, Jahrbuch f. Min. 1879) in Zusammensetzung und Vorkommen mit dem Kalkeisengranat vom Geisspfadpass identisch. (H. Preiswerk, Ueber Dunitserpentin am Geisspfadpass in Oberwallis, Dissertation, Basel 1901.)

isotrop. Die im Diamantstahlmörser nicht allzu fein zerstossene Substanz schmolz nach einstündigem starkem Erhitzen vor dem gewöhnlichen Gebläse nur in den allerfeinsten Splitterchen; bei Anwendung des Sauerstoffgebläses wurde schon nach Verlauf einer Minute eine homogene, dünnflüssige Schmelze erhalten, die zu einem kantendurchscheinenden dunkelbraunen mit einem leisen Stich ins Rötliche gefärbten magnetischen Glase erstarrte.

Löslichkeit in Salzsäure.

Der Hauptanteil der Schmelze wurde in einer geräumigen Platinschale unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbade mit Salzsäure (1 : 1) behandelt, ein ganz geringer Teil, der sich aus dem Tiegel nicht entfernen liess, in demselben mit Salzsäure versetzt und während mehrerer Stunden auf dem Wasserbade sich selbst überlassen. Sobald diese Reste sich von der Tiegelwand gelöst, wurden sie mit der Hauptmenge, deren Lösung nur langsam vor sich ging, vereinigt. Nach sechsstündigem Digerieren der Schmelze mit Salzsäure war ein geringer Rest, ein grau-grünes Pulver darstellend, ungelöst zurückgeblieben. Dieser wurde abfiltriert und weitere drei Stunden mit konzentrierter Salzsäure behandelt, ohne indes in Lösung zu gehen. Der abermals abfiltrierte Rückstand wurde nun mit reiner kalzinierter Soda zuerst über der Bunsenflamme, dann vor dem Gebläse geschmolzen, wodurch eine gelbgefärbte Schmelze resultierte, aus deren salzsauren Lösung auf Zusatz von Hydroxylaminchlorid mit Ammoniak Chromhydroxyd ausfiel. Hiernach darf man den in Salzsäure unlöslichen Teil der Demantoidschmelze, zumal in demselben ausser Chrom nichts anderes nachgewiesen werden konnte, wohl als reines Chromoxyd ansprechen.

Bei diesem Versuch waren 0.7308 gr ungeschmolzenen Demantoidpulvers angewendet worden; die geschmolzene Substanz wog 0.7307 gr, das absolute Gewicht des Demantoids hatte durch das Schmelzen also keine Veränderung erfahren. Die abgeschiedene und als Siliciumfluorid verflüchtigte Kieselsäure ergab ein Gewicht von 0.2571 gr = 35.18 %, der unlösliche Rückstand ein solches von 0.0060 gr = 0.82 %.

Um die Richtigkeit dieses Resultates (wegen der vielen mit der geringen Menge des Rückstandes vorgenommenen Manipulationen) zu prüfen, wurde noch ein zweiter Versuch angestellt. Die wie bei dem ersten Versuche aussehende Schmelze wurde drei Tage lang mit konzentrierter Salzsäure in der Wärme behandelt. Trotz dieser langen Einwirkungszeit der starken Säure auf die Schmelze blieben 0.0039 gr = 0.94 % ungelöster Substanz zurück. Angewandt waren 0.4157 gr; die Kieselsäure ergab 0.1467 gr = 35.29 %.

Bei dieser Gelegenheit möge noch eine Beobachtung Erwähnung finden, die, obgleich nicht in die Reihe dieser Untersuchungen gehörend, dennoch von Interesse sein dürfte. Da mich Herr Professor Jannasch auf den Umstand aufmerksam gemacht, dass Platin, längere Zeit der Einwirkung starker Salzsäure ausgesetzt, in nicht unbeträchtlichen Mengen in dieser Säure löslich sei, untersuchte ich obige salzsaure Lösung der Demantoidschmelze auf einen eventuellen Platingehalt, und es stellte sich hierbei das überraschende Resultat heraus, dass — auf die Gesamtmenge der angewandten Substanz berechnet — 11.52 % Platin in Lösung gegangen waren = 0.17 % des Gewichtes des Platingefässes, das zu dem Versuche benutzt wurde. Dass diese Tatsache der nicht geringen Löslichkeit des Platins in Salzsäure, wenngleich dieser Lösungsprozess nur sehr langsam vor sich geht, Veranlassung zu bedenklichen Analysenfehlern geben kann, bedarf wohl kaum besonderer Betonung. — Zur Bestimmung des Platins wurde in die saure Lösung Schwefelwasserstoff geleitet, das sich abscheidende Platinsulfid abfiltriert, wieder gelöst, reduziert, geglüht und gewogen.

Aufschliessung mit Borsäureanhydrid.

Für die Aufschliessungsversuche mit Borsäureanhydrid wurden einige besonders schöne und durchsichtige Demantoidgerölle gewählt, deren Reinheit durch Untersuchung der Dünnschliffe festgestellt worden war. Das Material wurde im Stahlmörser fein geschlagen, dann mittels eines kräftigen Hufeisenmagneten von etwaigen aus dem Mörser stammenden

Stahlpartikelchen befreit und schliesslich durch engmaschigen Schirting gebeutelt. Von dem so erhaltenen, sehr feinen Pulver wurden 0.8115 gr resp. 0.6293 gr mit etwa 14 gr Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Nach einhalb- bezw. dreiviertelstündigem Erhitzen vor dem Gebläse verblieben hellgraugrüne, undurchsichtige, in kleinen Stückchen durchscheinende Schmelzen, die sich durchschnittlich innerhalb 15 Minuten in salzsaurem Methylalkohol unter Abscheidung eines dunkelgraugrün gefärbten Bodensatzes, bestehend aus einem feinen, sich schnell absetzenden Pulver, lösten. Dieser Rückstand ist zweifelsohne mit dem bei den Zersetzungsversuchen der Demantoidschmelze durch Salzsäure erhaltenen identisch. Er wurde nach Verjagung der Borsäure und Abscheidung der Kieselsäure nebst dieser abfiltriert und verascht und am Ende mit 10 gr Borsäureanhydrid nochmals aufgeschlossen. Die etwas graugrünliche Schmelze, deren Färbung höchstwahrscheinlich durch die fein verteilte ungelöste Substanz bedingt war, löste sich zwar leicht in salzsaurem Methylalkohol, doch es wurde das gegen die Zersetzung durch Borsäureanhydrid sich ungemein beständig zeigende grünliche Pulver wieder in anscheinend unverändertem Zustande abgeschieden. Die Lösung liess kaum eine feine, in Gelbliche spielende Nüance erkennen.

Ein Aufschliessungsversuch dieses Rückstandes mit Flusssäure und Schwefelsäure führte ebensowenig zu einem positiven Resultate wie der mit Borsäureanhydrid. Die Menge desselben betrug beim ersten Versuche 0.0042 gr = 0.52 %, beim zweiten 0.0053 gr = 0.84 %.

Wie zu erwarten war, liess sich der unlösliche Rückstand analog dem bei früheren Versuchen angewandten Verfahren durch Zusammenschmelzen und kräftiges Glühen mit reiner kalzinierter Soda vollständig zersetzen. Auch hier konnte in der salzsauren Lösung der Sodaschmelze ausser einer sehr geringen, quantitativ nicht bestimmbaren Spur Eisens nur Chromhydroxyd erkannt werden. Infolgedessen wurde bei der numerischen Zusammenstellung der Analysenergebnisse der Rückstand als Chromoxyd in Anrechnung gebracht. Hätten mir für diese Untersuchungen grössere

Mengen einwandfreien Materials zur Verfügung gestanden, würde ich aus demselben eine für genaue analytische Untersuchungen hinreichende Quantität des Rückstandes isoliert haben, um exakte Aufschliessungsversuche damit anzustellen, was unter den gegebenen Bedingungen nicht wohl möglich war. Obige Beobachtungen stimmen mit der Tatsache überein, dass es bisher nicht gelang, den Chromeisenstein mit Borsäureanhydrid aufzuschliessen, als dem einzigen Oxyd, welches sich hierbei noch widerstandsfähig erwiesen hat. Offenbar wird dies aber unter besondern Versuchsbedingungen möglich sein und werden deshalb die Versuche zur Lösung dieser Aufgabe im hiesigen chemischen Laboratorium fortgesetzt.

Hinsichtlich der Eisenoxydulbestimmungen ist zu bemerken, dass 0.5400 gr angewandter Substanz 0.002808 gr Eisenoxydul = 0.52 %, und 0.7415 gr Substanz 0.003861 gr Eisenoxydul = 0.52 % ergaben. Als Gesamteisenoxyd waren durch die analytischen Untersuchungen 0.2384 gr = 29.38 %, bezw. 0.1860 gr = 29.56 % bestimmt worden.

Ein Wassergehalt des Demantoids liess sich durch zwei, nach der Bleioxyd- resp. Boraxmethode angestellte Untersuchungen nicht nachweisen.

Analytische Ergebnisse.

I.

SiO_2	0.287600 gr	=	35.44 %	
Al_2O_3	0.013200 „	=	1.63 „	
Fe_2O_3	0.233711 „	=	28.80 „	
Cr_2O_3	0.006800 „ + 0.004200 „ 0.011000 „	=	1.36 „	0.84 % + 0.52 „ Rückst.
FeO	0.004220 „	=	0.52 „	
MnO	0.002300 „	=	0.29 „	
CaO	0.261100 „	=	32.18 „	
MgO	0.001300 „	=	0.16 „	
	0.814431 gr		100.38 %	

II.

SiO_2	0.222100 gr	=	35.30 %		
Al_2O_3	0.009100 „	=	1.45 „		
Fe_2O_3	0.182364 „	=	28.98 „		
Cr_2O_3	0.002800 „ +0.005300 „ 0.008100 „	=	1.29 „	0.45 % + 0.84 „	Rückst.
FeO	0.003272 „	=	0.52 „		
MnO	0.002400 „	=	0.38 „		
CaO	0.203500 „	=	32.34 „		
MgO	0.001600 „	=	0.25 „		
	0.632436 gr		100.51 %		

Von Alkalien war nur Natron in ganz geringen, unwägbaren Spuren zu erkennen. — Die Formelberechnung ergab:

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	35.67	Si	16.63	28.40	0.585600	0.585600	2.86	3
Al_2O_3	1.54	Al	0.82	27.08	0.030200			
Cr_2O_3	1.32	Cr	0.90	52.15	0.017300	0.204938	1.00	1
Fe_2O_2	28.89	Fe	20.29	56.00	0.362375			
FeO	0.52	Fe	0.41	56.00	0.007300			
MnO	0.34	Mn	0.26	55.09	0.004900			
CaO	32.26	Ca	23.04	40.00	0.576100	0.593521	2.90	3
MgO	0.21	Mg	0.13	24.38	0.005200			
	100.45	O	37.97	16.00	2.373165	2.373165	11.58	12

Nach vorstehender Tabelle verhalten sich $\overset{II}{R} : \overset{III}{R} : Si : O =$ 2.90 : 1 : 2.86 : 11.58; diese Werte aus dem arithmetischen Mittel der beiden Analysen entsprechen der Granatformel so ziemlich. Nimmt man das Chrom im Demantoid als Oxydul an (ob es in dieser Form in genanntem Mineral enthalten ist, oder als Oxyd, hat bisher noch nicht festgestellt werden können), so ändern sich die Resultate für die Demantoidformel in der aus folgender Tabelle zu ersehenden Weise.

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	35.37	Si	16.63	28.40	0.585600	0.585600	2.98	3
Al_2O_3	1.54	Al	0.82	27.08	0.030200	} 0.196288	1.00	1
Fe_2O_3	28.89	Fe	20.29	56.00	0.362375			
FeO	0.52	Fe	0.41	56.00	0.007321	} 0.610779	3.11	3
CrO	1.18	Cr	0.90	52.15	0.017258			
MnO	0.34	Mn	0.26	55.09	0.004900			
CaO	32.26	Ca	23.04	40.00	0.576100			
MgO	0.21	Mg	0.13	24.38	0.005200			
	100.31	O	37.83	16.00	2.364388	2.364388	12.05	12

Unter obiger Annahme führen die Ergebnisse der beiden Analysen zu Werten, die den theoretisch aus der Granatformel berechneten sehr nahe kommen. Meines Erachtens ist es aber wegen der leichten Oxydierbarkeit des Chromoxyduls nicht sehr wahrscheinlich, dass das Chrom im Demantoid in dieser Oxydationsstufe vorhanden sei. Mit dieser Annahme stehen die Resultate der Untersuchungen über die Auflösbarkeit der Demantoidschmelze in Salzsäure sowohl als die der Aufschliessungsversuche mit Borsäureanhydrid in gutem Einklange, wenn man berücksichtigt, dass das Chromoxyd nach starkem Erhitzen so gut wie unlöslich in Säuren ist; auffallend muss es freilich erscheinen, dass nach dem Schmelzen des Demantoids mit Borsänreanhydrid beim Auflösen der Schmelze in salzsaurem Methylalkohol bei beiden Versuchen ein nicht unbeträchtlicher Teil des Chromgehaltes in Lösung ging (vergl. die Analysen-Ergebnisse), aber wahrscheinlich ist dieses Chrom in einer andern chemischen Verbindungsform vorhanden. Jedenfalls wirkt schmelzende Borsäure auf die schwerlöslichen Chromverbindungen kräftiger ein als Salzsäure.

Spezifisches Gewicht.

1.1122 gr der gröblich gepulverten Substanz verdrängten bei 16° bezw. 15° im Pyknometer 0.29205 gr Wasser; hieraus berechnet sich das spezifische Gewicht zu 3.801. Von der geschmolzenen Substanz, die im Dünnschliff mit braunroter Farbe durchsichtig wird und die sich im polari-

sierten Licht als völlig isotrop erweist, verdrängten 0.7441 gr bei 20° bezw. 18° = 0.22213 gr Wasser = 3.335 spezifischem Gewicht. Das spezifische Gewicht der Schmelze ist also um 0.466 oder 12.26% geringer als das der ungeschmolzenen Substanz.

Brechungsexponent.

Der untersuchte Demantoid ist wegen seiner vollkommenen Durchsichtigkeit für optische Untersuchungen sehr geeignet; das im allgemeinen fast fehlerfreie Material bei seiner grossen Härte im hohen Masse politurfähig. Die beiden gemessenen Prismen gaben daher vor dem Goniometer sehr scharfe Bilder und schöne Spektren.

I. Prisma.

$\varphi = 14^{0}39'30''$ ($\pm 30''$), $\delta_{Li} = 13^{0}03'00''$, $\delta_{Na} = 13^{0}13'30''$, $\delta_{Tl} = 13_{0}24'00''$ ($\pm$ 30'')

daraus $n_{Li} = 1.8770$, $n_{Na} = 1.887$, $ne_{Tl} = 1.9003$;

$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0233$.

II. Prisma.

$\varphi = 44^{0}13'00''$; $\delta_{Li} = 45^{0}38'00''$, $\delta_{Na} = 46^{0}21'00''$ $\delta_{Tl} = 47^{0}03'00''$;

daraus $n_{Li} = 1.8764$, $\delta_{Na} = 1.8881$, $n_{Tl} = 1.8995$;

$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0231$.

Die Differenz der Brechungsexponenten der beiden Prismen beträgt im Durchschnitt sieben Einheiten der vierten Dezimale und dürfte wesentlich in den Beobachtungsfehlern ihre Ursache haben.

Da der geschmolzene Demantoid im Dünnschliff nur schwer mit dunkelgelbbrauner Farbe durchsichtig wird, mussten auch hier Prismen mit sehr kleinem brechendem Winkel geschliffen werden. Nur an einem derselben konnte n für Natriumlicht bestimmt werden.

$\varphi = 7^{0}31'30$, $\delta_{Na} = 6^{0}07'30''$; daraus $n_{Na} = 181096$.

Der Brechungsexponent für Natriumlicht ist also bei dem geschmolzenen Demantoid gegenüber dem ungeschmolzenen Mineral um 0.0774 kleiner geworden.

III. Pyrop von Meronitz (Böhmen).

Die bekannten dunkelweinroten Körner gaben für die Untersuchungen ein sehr gutes und reines Material. Wegen der vielen meist unregelmässig verlaufenden Spaltrisse war es nicht immer leicht, grössere Dünnschliffe herzustellen. Die untersuchten Schliffe zeigten nur grössere länglich- und kleinere, fast sämtlich kugelrund geformte Gaseinschlüsse, die auf die Ergebnisse der analystischen Untersuchungen nicht von Einfluss sein können. — Um den Pyrop zu schmelzen, bedarf es schon der Anwendung starker Sauerstoffgebläsehitze. Der Schmelzprozess wird sehr erleichtert, wenn man über den Platintiegel einen Porzellan- oder Tontiegel stülpt. Allerdings bringt diese Schmelzmethode den Uebelstand mit sich, dass man leicht etwas zu hoch — auf eine dem Schmelzpunkt des Platins nahe Temperatur — erhitzt und dadurch den Platintiegel gefährdet*).

---

*) Sehr gute und homogene Schmelzen, die namentlich auch für physikalische und optische Untersuchungen ein vorzügliches Material liefern, lassen sich übrigens folgendermassen herstellen: Man schmilzt das mässig fein gepulverte Mineral an der Oese eines starken Platindrates vor dem Sauerstoffgebläse in der Weise, dass man zuerst ein wenig Pulver auf die Oese bringt, dasselbe in einer nur schwachen Gebläseflamme zusammensintern lässt und dieses Verfahren so oft wiederholt, bis die Oese ringsum von einer nicht zu dünnen Schicht zusammengesinterten Mineralpulvers bedeckt ist. Alsdann kann man ruhig in einer stärkeren Flamme erhitzen, ohne ein Schmelzen des Platindrahtes, von dem man freilich nur die angebogene Oese ins Gebläsefeuer bringen darf, befürchten zu müssen. Die noch glühende weiche Schmelze überschüttet man nun mit darunter gestelltem Uhrglase von neuem mit Mineralpulver, lässt abermals zusammensintern und wiederholt diese Mani-

Löslichkeit in Salzsäure.

Von der sehr dunkeln, graugelb gefärbten Schmelze wurden 0.7680 gr sechs Stunden lang in der schon früher erwähnten Weise auf dem Wasserbade mit Salzsäure digeriert. Nach dieser Zeit waren 0.3416 gr = 44.48 % in Lösung gegangen. In dem grauschwarz gefärbten Rückstand, dessen Menge 0.4264 gr = 55.52 % betrug, waren 0.3032 gr = 39.48 % Kieselsäure enthalten, die den löslichen Bestandteilen der Schmelze entspricht. Somit ergibt sich für die Menge des ungelöst gebliebenen Rückstandes 0.1232 gr = 16.04 %. Eine qualitative Prüfung des Rückstandes liess Eisen, Chrom, Tonerde, etwas Magnesia und Kieselsäure erkennen.

Aufschliessung mit Borsäureanhydrid.

Ein bedeutend günstigeres Resultat als die Behandlung der Pyropschmelze mit Salzsäure zeigten die Aufschliessungsversuche der Schmelze mit Borsäureanhydrid. Bei den beiden

---

pulation so oft, bis die Oese des Drahtes vollständig ausgefüllt ist. Bei dem darauffolgenden Erhitzen in einer stärkeren Gebläseflamme schmilzt das Pulver leicht und schnell zusammen, wobei durch den mechanisch in die dünnflüssige Schmelze hineingepressten Sauerstoff ein lebhaftes Schäumen eintritt. Erhitzt man nun noch eine Weile in einem etwas kälteren und ruhigeren Teile der Flamme, so werden die Schmelzbläschen bald verschwinden. Auf diese Weise lassen sich relativ schnell grössere und kleinere Perlen von beliebiger Dicke erhalten, die besonders für die Herstellung von Prismen eine geeignete Form besitzen. Diese Schmelzmethode, die ich leider erst anwandte, als mir nach den abgeschlossenen chemischen Untersuchungen gutes geschmolzenes Material für die optischen Untersuchungen zum Teil fehlte, dürfte wohl der üblichen Schmelzmethode im Platintiegel in den meisten Fällen vorzuziehen sein. Während die Tiegelschmelzen durch schnelle Abkühlung in kaltem Wasser — zur Verhütung einer Krystallisation — zahlreiche Sprünge aufweisen, habe ich diesen Uebelstand bei der Abkühlung der Schmelzperlen in einem kalten Luftstrome in keinem Falle beobachtet. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass man die Schmelzperlen sowohl einem Oxydations- wie Reduktionsfeuer aussetzen kann.

angestellten Untersuchungen wurden einmal 0.9455 gr Substanz mit 11 gr Borsäureanhydrid, bei einem zweiten Versuche 0.5071 gr der mit besonderer Sorgfalt gepulverten und gebeutelten Pyropschmelze mit 10 gr Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Beim ersten Versuch resultierte nach einstündiger Schmelzdauer eine dunkle, graubraun gefärbte, etwas durchscheinende Schmelze, die sich nach etwa 20 Minuten unter Abscheidung eines dunkelgraugrünen Pulvers in salzsaurem Methylalkohol löste. Nach mehrmaligem Abdampfen mit salzsaurem Methylalkohol hatte sich die Menge des Rückstandes nicht merklich verringert. Es wurde nun zur Tockene eingedampft, mit Salzsäure aufgenommen, der Rückstand abfiltriert, verascht und nochmals mit 5 gr Borsäureanhydrid zusammengeschmolzen und der stärksten Gebläsehitze ausgesetzt. Die im heissen Zustande beim Umrühren schlierigstreifige Schmelze war nach dem Erkalten graugrün gefärbt und ziemlich durchscheinend. Sie löste sich zwar leicht in salzsaurem Methylalkohol, liess aber wieder das hartnäckige grünlichschwarze Pulver zurück, das übrigens nicht nur im Habitus, sondern auch hinsichtlich seiner schwierigen Angreifbarkeit durch Aufschliessungs- bezw. Lösungsmittel manche Aehnlichkeit mit dem aus der Demantoid-Borsäureschmelze abgeschiedenen zeigte. Das Pulver konnte durch Behandeln mit Fluss- und Schwefelsäure nicht zersetzt werden; ein Gemenge von Borsäureanhydrid und sehr feinem Quarzpulver vermochte dasselbe ebensowenig — trotz langen und starken Erhitzens vor dem Gebläse — aufzuschliessen. Dagegen liess sich auch hier wieder durch Zusammenschmelzen des Pulvers mit kalzinierter Soda eine Aufschliessung desselben erzielen. Die Vermutung, es auch beim unlöslichen Rückstande des Pyrops mit einer ähnlichen Chromverbindung wie beim Demantoid zu tun zu haben, lag demnach sehr nahe, und eine Untersuchung des Rückstandes liess in der Tat keinen Zweifel darüber, dass er, abgesehen von beigemengten Fe- und Al-Spuren, aus Chromoxyd bestand.

Der Rückstand wurde dementsprechend bei der Berechnung der Analysen als Chromoxyd angegeben. Denselben, wie manche Analytiker es tun, für Chromoxydul zu

halten, scheint immerhin etwas gewagt, zumal man bisher in keinem Mineral letztere Oxydationsstufe des Chroms gefunden hat. Auch bei der Berechnung der Granatformel aus den Analysen des Pyrops gelangt man unter der Annahme des Chroms als Oxyd zu brauchbaren Werten, während dieselben, wie später gezeigt werden soll, ziemlich stark von der theoretisch gewonnenen Formel abweichen, sobald man das Chrom im Pyrop als Oxydul annimmt. Beachtenswert ist auch der Umstand, dass schon bei der Aufschliessung des geschmolzenen Demantoids ein Teil des Chroms gelöst wurde. (Vergl. die betreff. Anmerkg. beim Demantoid). In chemischer Beziehung ist also nach Vorstehendem hinsichtlich des Chromgehaltes des Pyrops und Demantoids eine gewisse Analogie nicht zu verkennen.

Eine genaue quantitative Untersuchung des durch Salzsäure und Borsäureanhydrid nicht aufschliessbaren Rückstandes der chromhaltigen Granaten und anderer Mineralien dürfte zwar zur endgültigen Beantwortung der im obigen gestreiften Fragen von Interesse sein und würde auch gewiss zur Aufklärung einiger später noch zu besprechender physikalischer Erscheinungen beitragen, da sie aber nicht direkt auf das Ziel der vorliegenden Arbeit hinausführt und wegen mancher zeitraubender Nebenuntersuchungen die Arbeit über die beabsichtigten Grenzen ausdehnen würde, behalte ich mir vor, gelegentlich in einer besonderen Abhandlung auf diese Fragen zurückzukommen. Was die Menge des bei den Aufschliessungsversuchen des Pyrops mit Borsäureanhydrid hinterbleibenden Rückstandes anbelangt, so betrug dieser beim ersten Versuch 0.0120 gr oder, auf die angewandte Substanzmenge berechnet, 1.27 %, bei einem zweiten Versuch 0.0077 gr = 1.52 %.

Die Eisenoxydulbestimmungen führten zu folgenden Werten: in 0.5137 gr angewandter Substanz wurden 0.031144 gr Eisen = 0.040043 gr Eisenoxydul, entsprechend 7.80 % und in 0.2888 gr Substanz 0.017745 gr Eisen = 0.02281 gr Eisenoxydul oder 7.90 % bestimmt. Das Gesamteisenoxyd der ersten Analyse betrug 0.0913 gr = 9.66 %, das der zweiten 0.0485 gr Eisenoxyd oder 9.56 %.

Analytische Ergebnisse.

I.

SiO_2	0.406000 gr	=	42.94 %	
Al_2O3	0.202600 „	=	21.43 „	
Fe_2O_3	0.009410 „	=	1.00 „	
Cr_2O_3	0.006600 „			0.70 %
	+ 0.012000 „	=	1.97 „	1.27 „
	0.018600 gr			1.97 %
FeO	0.073700 „	=	7.80 „	
MnO	0.004400 „	=	0.47 „	
CaO	0.041800 „	=	4.42 „	
MgO	0.194000 „	=	20.52 „	
	0.950510 gr		100.55 %	

II.

SiO_2	0.218200 gr	=	43.02 %	
Al_2O_3	0.107700 „	=	21.24 „	
Fe_2O_3	0.004580 „	=	0.90 „	
Cr_2O_3	0.003200 „			0.63 %
	+ 0.007700 „	=	2.15 „	+ 1.52 „ Rückst.
	0.010900 gr			2.15 %
FeO	0.039525 „	=	7.80 „	
MnO	0.002700 „	=	0.53 „	
CaO	0.022900 „	=	4.52 „	
MgO	0.105600 „	=	20.82 „	
	0.512105 gr		100.98 %	

Aus dem arithmetischen Mittel dieser beiden Analysen wurde die Formel berechnet, und zwar ist in der ersten Zusammenstellung das Chrom als Oxyd, in der zweiten dagegen als Oxydul in Rechnung gezogen worden. Während die erste Berechnung für die Granatformel wohl brauchbare Werte liefert, zeigt die zweite zu hohe Zahlen für die Summe der Monoxyde, wonach also zu wenig Sesquioxyde vorhanden wären.

I.

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	42.98	Si	20.21	28.40	0.711586	0.711586	3.12	3.00
Al_2O_3	21.34	Al	11.31	27.08	0.417772			
Fe_2O_3	0.95	Fe	0.67	56.00	0.011875	0.228350	1.00	1.00
Cr_2O_3	2.06	Cr	1.41	52.15	0.027052			
FeO	7.80	Fe	6.07	56.00	0.108332			
MnO	0.50	Mn	0.39	55.09	0.007033	0.707065	3.09	3.00
CaO	4.47	Ca	3.19	40.00	0.079822			
MgO	20.67	Mg	12.48	24.38	0.511878			
	100.77	O	45.04	16.00	2.815000	2.815000	12.33	12.00

II.

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	42.98	Si	20.21	28.40	0.711586	0.711586	3.31	3.00
Al_2O_3	21.34	Al	11.31	27.08	0.417771	0.214824	1.00	1.00
Fe_2O_3	0.95	Fe	0.67	56.00	0.011875			
FeO	7.80	Fe	0.67	56.00	0.108332			
CrO	1.84	Cr	1.41	52.15	0.027052			
MnO	0.50	Mn	0.39	55.09	0.007033	0.734117	3.42	3.00
CaO	4.47	Ca	3.19	40.00	0.079822			
MgO	20.67	Mg	12.48	24.38	0.511878			
	100.55	O	44.82	16.00	2.801250	2.801250	13.04	12.00

Mikroskopische Untersuchung der Pyropschmelze und Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Da das Untersuchungsmaterial schon aus kleinen Körnern bestand, deren Durchmesser kaum über 2 mm hinausging, wurde es in dieser Form zur Bestimmung des spezifischen Gewichts verwendet. 1.5584 gr Substanz verdrängten im Pyknometer bei 16.5° bezw. 16.0°—0.423215 gr Wasser; das aus diesen Zahlen berechnete spezifische Gewicht beträgt 3.679.

Die mikroskopische Untersuchung zeigte, dass der geschmolzene Pyrop kein Glas bildet. Die Schmelze verhält sich auch keineswegs homogen: in krystallinischer, stark licht- und schwach doppeltbrechender Grundmasse, die bei

hinreichender Dünne ganz farblos wird und meist dreistrahlige Wachstumsformen erkennen lässt, liegen rotbraune Oktaeder, deren runzelige Oberflächen für einen hohen Brechungsexponenten dieser Kryställchen sprechen. Diese Oktaeder sind höchstwahrscheinlich Chromit; die Wachstumsrichtungen der krystallisierten Grundmasse schneiden sich unter 90°. (Vgl. Tafel I, Figur 1.) Von dieser Schmelze verdrängten 2.1195 gr bei 13.5°—0.6515 gr Wasser; demnach ist ihr spezifisches Gewicht 3.251. Das spezifische Gewicht des Pyrops hat also durch den Schmelzprozess um 0.428 = 11.63 % abgenommen.

Brechungsexponent.

Bei der Inhomogenität der Schmelze konnte die Bestimmung ihres Brechungsvermögens für diese Arbeit nicht von Interesse sein; es wurde deshalb nur der ungeschmolzene Pyrop untersucht.

I. Prisma:

$$\varphi = 13^{\circ}\,43'\,30'';$$

$$\delta_{Li} = 10^{\circ}\,17'\,30'', \quad \delta_{Na} = 10^{\circ}\,21'\,30'', \quad \delta_{Tl} = 10^{\circ}\,25'\,00'';$$

$$n_{Li} = 1.7412, \quad n_{Na} = 1.7460, \quad n_{Tl} = 1.7502;$$

$$n_{Tl} = n_{Li} = 0.0090.$$

II. Prisma:

$$\varphi = 49^{\circ}\,04'\,00'';$$

$$\delta_{Li} = 43^{\circ}\,36'\,30'', \quad \delta_{Na} = 43^{\circ}\,54'\,30'', \quad \delta_{Tl}\ 44^{\circ}\,12'\,00'';$$

$$n_{Li} = 1.7422, \quad n_{Na} = 1.7466, \quad n_{Tl} = 1.7508;$$

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0086.$$

IV. Pyrop vom Colorado River (Arizona).

Die durchschnittlich mehr als einen halben Centimeter grossen blutroten schönen Gerölle erwiesen sich im Schliff als fast durchweg einschlussfrei. Einige derselben liessen länglichrund gestaltete dunkelumrandete Gasporen erkennen, die stellenweise makroskopisch und von Krystallflächen umgrenzt sind, also zu der Kategorie der negativen Krystalle gehören. Im übrigen besitzt dieser Pyrop, auch im geschmolzenen Zustande ähnliche Eigenschaften wie das Vorkommnis von Meronitz.

In chemischer Hinsicht unterscheidet er sich hauptsächlich von dem Meronitzer Vorkommen durch einen höheren Eisenoxydul- und einen geringeren Magnesiagehalt; Eisenoxyd ist gar nicht in ihm vorhanden.

Löslichkeit in Salzsäure.

0.5219 gr des Schmelzpulvers wurden etwa fünf Stunden lang auf dem Wasserbade mit Salzsäure behandelt, wobei 0.2255 gr oder 43.21 % in Lösung gingen. Die Menge der abgeschiedenen Kieselsäure plus dem ungelöst gebliebenen Rückstande ergab 0.2964 gr = 56.79 %, darin waren 0.2013 oder 38.57 % Kieselsäure enthalten; somit betrug der nicht gelöste Rückstand 0.0951 gr = 18.22 %. Dass bei dieser Pyropschmelze etwas mehr ungelöste Substanz zurückblieb, als bei der von Meronitz, rührt zum Teil wohl daher, dass sie weniger lang mit Salzsäure digeriert wurde.

Aufschliessung mit Borsäureanhydrid.

Bei den Aufschliessungsversuchen wurden in dem einen Falle 1.0653 gr Substanz mit 12 gr Borsäureanhydrid, im anderen 0.9314 gr mit 13 gr Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Während die abgeschiedene unlösliche Chromverbindung beim ersten Versuche 0.0210 gr = 1.97 % betrug, belief sich die Menge derselben beim zweiten auf 0.0148 gr = 1.59 %. Auch diese Werte stehen mit denjenigen, welche die mit dem Meronitzer Chromgranaten angestellten Aufschliessungsversuche ergaben, in Uebereinstimmung.

Bei der Oxydulbestimmung ergaben 0.5780 gr Substanz 0.045898 gr Eisen = 0.059010 gr Eisenoxydul oder 10.21 %. Als Gesamt-Eisenoxyd waren durch die Analysen 0.1201 gr = 11.28 % und 0.1059 gr = 11.37 % bestimmt worden.

Analytische Ergebnisse.

I.

SiO_2	0.46120 gr	=	43.29 %	
Al_2O_3	0.22230 „	=	20.87 „	
Cr_2O_3	0.00560 „			0.53 %
	+ 0.02100 „	=	2.50 „	1.97 „
	0.02660 gr			2.50 %
FeO	0.10876 „	=	10.21 „	
MnO	0.00620 „	=	0.58 „	
CaO	0.04920 „	=	4.62 „	
MgO	0.19450 „	=	18.26 „	
	1.06876 gr	=	100.33 %	

II.

SiO_2	0.404700 gr	=	43.45 %	
Al_2O_3	0.196700 „	=	21.12 „	
Cr_2O_3	0.014800 „			1.59 %
	+ 0.005800 „	=	2.21 „	0.62 „
	0.020600 gr			2.21 %
FeO	0.095092 „	=	10.21 „	
MnO	0.004300 „	=	0.46 „	
CaO	0.041400 „	=	4.45 „	
MgO	0.173100 „	=	18.58 „	
	0.935892 gr	=	100.48 %	

Formelberechnung aus dem arithmetischen Mittel der beiden Analysen.

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	43.37	Si	20.39	28.40	0.718060	0.718060	3.25	3.00
Al_2O_3	20.99	Al	11.13	27.08	0.410920	0.220956	1.00	1.00
Cr_2O_3	2.36	Cr	1.62	52.15	0.030991			
FeO	10.21	Fe	7.94	56.00	0.141806			
MnO	0.52	Mn	0.40	55.09	0.007315	0.686353	3.11	3.00
CaO	4.54	Ca	3.24	40.00	0.081072			
MgO	18.42	Mg	11.12	24.38	0.456160			
	100.41	O	44.57	16.00	2.785600	2.785600	12.61	12.00

Mikroskopische Untersuchung der Schmelze und Bestimmung des spezifischen Gewichts.

0.9978 gr der ungeschmolzenen Substanz verdrängten bei 20.5^{0} resp. 19.5^{0}—0.268695 gr Wasser; danach ist das spezifische Gewicht derselben 3.715. Die geschmolzene Substanz ist, im Dünnschliff untersucht, im allgemeinen dem geschmolzenen Merouitzer Pyropen ziemlich ähnlich; sie lässt indes die Doppelbrechung und die früher erwähnten dreistrahligen Wachstumsformen der Grundmasse des letztern vermissen. — 0.6329 gr angewandter Schmelze verdrängten bei 18^{0} bezw. 17^{0}—0.199814 gr Wasser; aus diesen Werten berechnet sich das spezifische Gewicht zu 3.190. Die Differenz zwischen diesem und dem spezifischen Gewichte des ungeschmolzenen Pyropen beträgt also 0.525 = 14.13 %.

Brechungsexponent.

Auch bei diesem Pyropen wurde wegen der krystallinischen Beschaffenheit der Schmelze nur die ungeschmolzene Substanz auf ihr Brechungsvermögen untersucht. Es wurden zwei Prismen gemessen, die folgendes Resultat ergaben:

I. Prisma:

$$\varphi = 13^{0}\,03'\,30'';$$
$$\delta_{Li} = 9^{0}\,43'\,30'',\ \delta_{Na} = 9^{0}\,47'\,00''\ (\pm 30''),\ \delta_{Tl} = 9^{0}\,51'\,00'';$$
daraus $n_{Li} = 1.7370,\ n_{Na} = 1.7414,\ n_{Tl} = 1.7464;$
$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0094.$$

II. Prisma:

$$\varphi = 31^{0}\,22'\,00'';$$
$$\delta_{Li} = 24^{0}\,39'\,00'',\ \delta_{Na} = 24^{0}\,49'\,00'',\ \delta_{Tl} = 24^{0}\,58'\,00'';$$
$$n_{Li} = 1.7372,\ n_{Na}\ 1.7419,\ n_{Tl} = 1.7462;$$
$$n_{Tl} - n_{Li} - 0.0090.$$

V. Almandin von Ceylon.

Die vorliegenden unregelmässig gestalteten Körner sind wein- bis braunrot, zum Teil auch etwas violettrot gefärbt und werden im Schliff blassrosa bis farblos. Von den bisher betrachteten Granaten, die durch einen fast vollkommenen Mangel an Einschlüssen ausgezeichnet sind, unterscheidet sich der Almandin von Ceylon durch den Umstand, dass er stellenweise in allerdings nur geringer Menge fremde Mineralien beherbergt. In den Schliffen beobachtet man deren dreierlei. Die einen (vgl. Taf. II, Fig. 1a) stellen sich dar als winzige Pünktchen, unter denen namentlich bei Anwendung stärkerer Objektive wohlausgebildete zierliche, farblose Rhomboëder eines einaxigen, optisch negativen Minerals auffallen, die sich als Korund bestimmen lassen. — Daneben finden sich (vgl. Taf. II, Fig. 1b) reihenweis angeordnete, länglich-prismatische. farblose Kryställchen, die zum Teil durch Totalreflektion undurchsichtig erscheinen. Ihrer Prismenkante zunächst liegt die Richtung der kleinern optischen Elastizität; ihre Auslöschungsschiefe, gemessen gegen die Längsrichtung, erreicht im Maximum einen Betrag von etwa 38.30°. — Schliesslich bemerkt man noch (vgl. Taf. II, Fig. 1c) lange farblose Nädelchen eines Minerals, deren Längsrichtung der Richtung der kleinern optischen Elastizität entspricht und welche annähernd parallel und senkrecht zu ihrer Längsrichtung auslöschen. Auch dieses Mineral lässt hinsichtlich seiner Anordnung eine gewisse Gesetzmässigkeit in sofern vermuten, als die einzelnen Nädelchen reihenweis

eingelagert erscheinen. Da die Almandinkörner jeglicher krystallographischen Umgrenzung entbehren, lässt es sich nicht entscheiden, ob bezw. in welcher Weise ihre beiden zuletzt beschriebenen Einlagerungen in ihrer Lage durch die äussere Umgrenzung dieses Granaten bestimmt sind.

Wenngleich auch die Menge dieser Einschlüsse fast durchweg zu gering war, als dass sie in den Analysenresultaten hätte zum Ausdruck kommen können, wurden für die chemischen Untersuchungen nur solche Körner ausgewählt, die sich im Schliff als möglichst einschlussfrei und isotrop erwiesen. Flüssigkeits- oder Gaseinschlüsse wurden nicht beobachtet. Der Almandin schmolz im Vergleich zu den untersuchten Pyropen relativ leicht zu einem schwarzen, stark magnetischen Glase, welches einen schwärzlich-bläulichen leisen Metallschimmer zeigte. Bei der Besprechung des physikalisch-mineralogischen Verhaltens des Almandins werden wir noch auf den Charakter dieser Schmelze näher einzugehen haben.

Löslichkeit in Salzsäure.

Wider Erwarten verhielt sich der geschmolzene Almandin gegenüber der Zersetzbarkeit durch Salzsäure sehr hartnäckig. 0.6544 gr wurden unter fleissigem Rühren vier Stunden lang mit Salzsäure erwärmt und danach noch während zweier Stunden auf dem Wasserbade digeriert. Der ungelöst zurückgebliebene Rückstand samt der abgeschiedenen Kieselsäure betrug 0.4139 gr = 63.25 %. Darin waren 0.2287 gr reiner Kieselsäure oder 34.95 % enthalten, somit ergab sich für die Menge des nicht gelösten Rückstandes 0.1852 gr = 28.30 %. Diese verhältnismässig bedeutende Menge ungelösten Rückstandes kontrastiert sehr mit den Angaben der mineralogischen Lehrbücher und Literatur, wonach der geschmolzene Almandin als mit Salzsäure leicht zersetzlich bezeichnet wird. Wie später gezeigt werden soll, ergibt auch eine diesbezügliche Untersuchung eines Almandins von Jeypoor ein ähnliches Resultat. Diese, sowie einige andere nach dieser

Richtung mit grosser Sorgfalt angestellte Versuche lassen mir keinen Zweifel an der Richtigkeit meiner Untersuchungsergebnisse.

Aufschliessung durch Borsäureanhydrid.

Wie der Pyrop verhält sich auch der Almandin in Bezug auf seine Aufschliessbarkeit durch Borsäureanhydrid ungleich günstiger als hinsichtlich seiner Zersetzbarkeit durch Salzsäure. Bleiben beim Pyrop nach seiner Aufschliessung mit Borsäureanhydrid im Durchschnitt immerhin noch etwa 1.60 % einer unlöslichen Chromverbindung zurück, so tritt hier ein derartiger unaufschliessbarer Rückstand nicht mehr auf. Dieser Almandin gehört somit zu den durch Borsäureanhydrid aufschliessbaren Granaten.

Zwei Aufschliessungsversuche mit Borsäureanhydrid führten zu folgenden Ergebnissen: 0.7889 gr bezw. 0.5834 gr der Almandinschmelze wurden mit 15 resp. 12 gr Borsäureanhydrid zusammengeschmolzen und eine Stunde lang starker Gebläsehitze ausgesetzt. Die Schmelzen waren nach dem Erkalten in beiden Fällen etwas durchscheinend und grauschwärzlich mit einem Stich ins Grüne gefärbt. Sie lösten sich nach annähernd 15 Minuten leicht in Salzsäuremethylester, ohne dabei einen deutlich wahrnehmbaren Rückstand zu hinterlassen. Die abgeschiedenen Kieselsäuremengen betrugen 0.2949 gr = 37.38 % bezw. 0.2172 gr = 37.23 %. Nachdem die Kieselsäure durch Fluss- und Schwefelsäure verflüchtigt und letztere im Nickelbecher abgeraucht war, ergaben sich für die Kieselsäure 0.2946 gr = 37.34 % bezw. 0.2168 gr = 37.16 %, dementsprechend für den Rückstand $^3/_{10}$ mg = 0.04 % und $^4/_{10}$ mg = 0.07 %.

Die Gesamtmengen des bestimmten Eisenoxydes betrugen 0.3373 gr und 0.2485 gr. Bei der Eisenoxydulbeststimmung brauchten 0.4162 gr Substanz 21.00 ccm Kaliumpermanganat, was 0.114745 gr Eisen = 0.147527 gr Eisenoxydul oder 35.45 % entspricht.

Analytische Ergebnisse.

I.

SiO_2	0.294600 gr	=	37.34 %
Al_2O_3	0.153000 „	=	19.39 „
Fe_2O_3	0.026593 „	=	3.37 „
FeO	0.279633 „	=	35.45 „
MnO	0.010200 „	=	1.29 „
CaO	0.019100 „	=	2.42 „
MgO	0.009500 „	=	1.20 „
Na_2O	Spuren „	=	— „
	0.792626 gr		100.46 %

II.

SiO_2	0.216800 gr	=	37.16 %
Al_2O_3	0.113600 „	=	19.47 „
Fe_2O_3	0.018727 „	=	3.21 „
FeO	0.206795 „	=	35.45 „
MnO	0.006900 „	=	1.18 „
CaO	0.015100 „	=	2.59 „
MgO	0.006200 „	=	1.06 „
Na_2O	Spuren „	=	— „
	0.584122 gr		100.12 %

Formelberechnung aus dem arithmetischen Mittel der beiden Analysen:

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	37.25	Si	17.52	28.40	0.616729	0.616729	2.93	3.00
Al_2O_3	19.43	Al	10.30	27.08	0.380382	0.210754	1.00	1.00
Fe_2O_3	3.29	Fe	2.30	56.00	0.041125			
FeO	35.45	Fe	27.57	56.00	0.492366	0.571192	2.71	3.00
MnO	1.24	Mn	0.96	55.09	0.017442			
CaO	2.51	Ca	1.79	40.00	0.044821			
MgO	1.13	Mg	0.68	24.38	0.016563			
	100.30	O	39.18	16.00	2.448722	2.448722	11.62	12.00

Mikroskopische Untersuchung der Schmelze und Bestimmung des spezifischen Gewichts.

0.0195 gr Almandin verdrängten bei 16.5° beziehungsweise 16.0°—0.251790 gr Wasser = 4.040 spezifischem Gewicht.

Die Almandinschmelze zeigt wie die der untersuchten Pyropen im Dünnschliffe Einschlüsse. Während dieselben aber beim Pyrop in krystallinischer Grundmasse liegen, sind sie hier in eine vollständig isotrope, bräunlich-gelbe bis farblose Glasmasse eingebettet. Charakteristisch für die krystallinischen Ausscheidungen der Almaldinschmelzen ist ihre Ausbildungsform: in allen untersuchten Schliffen bilden sie meistens mehr oder weniger regelmässig verteilte Anhäufungen von sehr zierlichen Krystallskeletten, deren einzelne Teilchen sich in farnwedelartigen Gebilden unter rechten Winkeln aneinanderreihen (vgl. Taf. I, Fig. 2). Ihre gänzliche Undurchsichtigkeit, ihre im auffallenden Lichte bläulich-schwarze Farbe mit unschwer erkennbarem metallischem Glanze, den man namentlich im ungedeckten Schliffe auf dem Schleifglase beobachten kann, ihre Löslichkeit in Salzsäure und endlich ihre eben beschriebene Form erinnern an die bekannten Magnetitkrystallskelette in manchen basaltischen Eruptivgesteinen.

Spezifisches Gewicht.

0.7176 gr dieser Schmelze verdrängten bei 18.25° bezw. 15.5°—0.231159 gr Wasser = 3.09 gr spezifischem Gewicht. Demgemäss hat das spezifische Gewicht des Almandins nach dem Schmelzen um 0.941 = 23.29 % abgenommen.

Brechungsexponent.

Von den drei untersuchten Prismen liefern nur zwei für die Bestimmung des Brechungsvermögens übereinstimmende Werte. Die sorgfältigen und mehrmals wiederholten Messungen lassen Beobachtungsfehler von der vierten Dezimale ausgeschlossen erscheinen. Wenn auch die Werte für das Brechungs-

vermögen an Krystallen desselben Fundsorts zuweilen nicht unbedeutend von einander abweichen, so dürften doch Unterschiede, wie sie in diesem Falle die beiden ersten und das dritte Prisma ergeben, wohl kaum auf diese Weise zu erklären sein.

I. Prisma:

$$\varphi = 32^0\ 13'\ 30'';$$
$$\delta_{Li} = 26^0\ 42'\ 30''\ (\pm 30''),\ \delta_{Na} = 26^0\ 54'\ 30'',\ \delta_{Tl} = 27^0\ 05'\ 00'';$$
$$n_{Li} = 1.7725,\ n_{Na} = 1.7780,\ n_{Tl} = 1.7828;$$
$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0103.$$

II. Prisma:

$$\varphi = 39^0\ 42'\ 30'';$$
$$\delta_{Li} = 34^0\ 18'\ 00'',\ \delta_{Na} = 34^0\ 34'\ 30''.\ \delta_{Tl} = 34^0\ 47'00''\ (\pm 30'')$$
$$n_{Li} = 1.7722,\ n_{Na} = 1.7778,\ n_{Tl} = 1.7821;$$
$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0099.$$

III. Prisma:

$$\varphi = 29^0\ 44'\ 00'';$$
$$\delta_{Li} = 24^0\ 53'\ 00'',\ \delta_{Na} = 25^0\ 04'\ 00,\ \delta_{Tl} = 25^0\ 12'\ 00''\ (\pm 30'')$$
$$n_{Li} = 1.7883,\ n_{Na} = 1.7936,\ n_{Tl}\ 1.7979;$$
$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0096.$$

Wegen der krystallinischen Beschaffenheit der Schmelze wurde von der Bestimmung ihres Brechungsvermögens Abstand genommen.

VI. Almandin von Jeypoor. Indien.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus unregelmässig-eckigen, dunkel bis bräunlich-roten Stücken von vorzüglich ausgeprägtem muscheligem Bruch, deren Durchmesser teilweise über 1 cm hinausging. Im Schliff (vergl. Taf. II., Fig. 2) zeigen sich mitunter lange, zierliche, farblose Nadeln eines stark doppeltbrechenden Minerals, die hinsichtlich ihrer Lage bei hinreichender Verlängerung angenähert gleichseitige Dreiecke miteinander bilden, deren anscheinend gesetzmässige Lagerung aber mangels einer krystallographischen Umgrenzung ihres Wirtes nicht mit Sicherheit zu deuten ist. Bei den meisten von ihnen ist die Längsrichtung zugleich Richtung der kleinern optischen Elastizität. Abgesehen von diesen unwesentlichen Interpositionen, die auf die Resultate der Analysen keinen merklichen Einfluss haben können, verhält sich der Almandin von Jeypoor im polarisierten Lichte homogen. — Im geschmolzenen Zustande bildet er ein Glas von ähnlichem Habitus wie die Almandinschmelze von Ceylon und zeigt sehr deutlich den auch dem geschmlozenen Ceyloner Vorkommen eigentümlichen bläulichen Metallschimmer.

In seinem chemischen Verhalten unterscheidet sich der Almandin von Jeypoor von dem ceyloner hauptsächlich durch einen etwas höhern Kieselsäure-, Kalk- und Magnesia- und einen geringern Eisengehalt.

Löslichkeit in Salzsäure.

Von Salzsäure wird auch diese Almandinschmelze nur unvollkommen zersetzt: 0.4463 gr angewandter Substanz hinterliessen nach sechsstündigem Digerieren mit Salzsäure

unter Abzug der gelösten Menge Kieselsäure von 0.1611 gr = 36:10 % einen schwärzlichen Rückstand, dessen Gewicht zu 0.1150 gr = 25.77 % bestimmt wurde. Für Kieselsäure + ungelösten Rückstand hatte sich 0.2761 gr = 61.87 % ergeben, also waren im Ganzen nur 74.23 % der untersuchten Substanzmenge gelöst worden.

Aufschliessung durch Borsäureanhydrid.

Mit Borsäureanhydrid wurden 0.5868 gr und 0.7229 gr aufgeschlossen; die angewandten Borsäureanhydridmengen betrugen 10 resp. 12 gr. Nach einstündiger Schmelzdauer wurden in beiden Fällen dunkle, graugrün gefärbte homogene Gläser erhalten, die sich leicht und vollständig in Salzsäuremethylester lösten. Ein unlöslicher Rückstand von $^{3}/_{10}$ mg = 0.05 % bei der isolierten Kieselsäure erwies sich nach der Wasserstoffsuperoxydreaktion als Titansäure. Bei der zweiten Aufschliessung resultierte nur Kieselsäure, die mit Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure rückstandslos verdampfte.

Für den Eisengehalt ergaben sich in der Oxydform 0.2184 gr = 37.22 % und 0.2695 gr = 37.28 %. Durch Titration wurden in 0.4137 gr Substanz 0.101630 gr Eisen = 0.130665 gr Eisenoxydul oder 31.58 % bestimmt. Für die zu den Aufschliessungen mit Borsäureanhydrid angewandten Substanzmengen berechnet sich hieraus 0.205919 gr bezw. 0.253694 gr Eisenoxyd = 35.09 %; es waren also 0.012481 gr = 2.13 % Eisenoxyd bezw. 0.015806 gr = 2.19 % Eisenoxyd neben 31.58 % Eisenoxydul vorhanden.

Analytische Ergebnisse.

I.

SiO_2	0.223600 gr	=	38.11 %
Al_2O_3	0.114800 „	=	19.56 „
Fe_2O_3	0.012481 „	=	2.13 „
FeO	0.185335 „	=	31.58 „
MnO	0.008200 „	=	1.40 „
CaO	0.030000 „	=	5.11 „
MgO	0.016400 „	=	2.80 „
	0.590816 gr		100.69 %

II.

SiO_2	0.274900 gr	=	38.03 %
Al_2O_3	0.142400 „	=	19.70 „
Fe_2O_3	0.015806 „	=	2.19 „
FeO	0.228321 „	=	31.58 „
MnO	0.009500 „	=	1.31 „
CaO	0.035800 „	=	4.95 „
MgO	0.019700 „	=	2.73 „
	0.726427 gr		100.49 %

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	38.07	Si	17.90	28.40	0.630286	0.630286	3.065	3.00
Al_2O_3	19.63	Al	10.41	27.08	0.384300	0.205650	1.000	1.00
Fe_2O_3	2.16	Fe	1.51	56.00	0.027000			
FeO	31.58	Fe	24.56	56.00	0.438610			
MnO	1.36	Mn	1.05	55.09	0.019130	0.616159	2.996	3.00
CaO	5.03	Ca	3.59	40.00	0.089821			
MgO	2.77	Mg	1.67	24.38	0.068598			
	100.60	O	39.91	16.00	2.494353	2.494353	12.129	12.00

Mikroskopische Untersuchung der Schmelze und spezifisches Gewicht.

Diese Almandinschmelze, die auch einen kräftigen Magnetismus äussert, ist, im Dünnschliff untersucht, von der vorigen nicht merklich verschieden; bei beiden Vorkommen schwankt höchstens die Menge des ausgeschiedenen Magnetits.

Bei 14.5° bezw. 15° verdrängten 0.9264 gr ungeschmolzener Substanz 0.229969 gr Wasser = 4.025 spezifischem Gewicht. Von dem geschmolzenen Almandin verdrängten 1.1465 gr bei 17° bezw. 18°—0.353084 gr Wasser = 3.240 spezifischem Gewicht. Der Unterschied dieser beiden Werte = 0.785 oder 19.50%.

Brechungsexponent.

Die beiden gemessenen Prismen ergaben für Lithium- und Natriumlicht nur wenig von einander abweichende

Brechungsexponenten, für Thalliumlicht ist die Abweichung der Werte etwas grösser.

I. Prisma:

$$\varphi = 47^{0}\,26'\,00'';$$

$$\delta_{Li} = 43^{0}46'00'', \delta_{Na} = 44^{0}07'00'', \delta_{Tl} = 44^{0}26'30''(\pm 30'');$$

$$\text{daraus } n_{Li} = 1.7764,\ n_{Na} = 1.7816,\ n_{Tl} = 1.7866;$$

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0102.$$

II. Prisma:

$$\varphi = 48^{0}\,41'\,00''\ (\pm 30'');$$

$$\delta_{Li} = 45^{0}\,26'\,30'', \delta_{Na} = 45^{0}\,48'\,00'', \delta_{Tl}\ 46^{0}\,06'\,30''(\pm 30'');$$

$$n_{Li} = 1.7762,\ n_{Na} = 1.7814,\ n_{Tl}\ 1.7858;$$

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0096.$$

VII. Andradit von Dognaczka i. Banat.

(Als Grossular bezeichnet.)

Die aufgewachsenen grünen bis gelblichgrünem Krystalle zeigen die Formen ∞ 0 (110) und 2 0 2 (211). Die Flächen des Ikositekraeder sind fast sämtlich parallel zur Kombinationskante mit dem Rhombendodekaeder stark gerieft. Im Schliff geben sich optische Anomalien zu erkennen. Er ist schwach doppeltbrechend und deutlich zonar struiert; isotrope und doppeltbrechende Streifen wechseln miteinander ab; eine schalige Absonderung, die durch die verschiedene Farbe von Schale und Kern angedeutet ist, dürfte eine Folge isomorpher Schichtung sein.

Schliffe nach ∞ 0 (110) zeigen im konvergenten, polarisierten Lichte die Erscheinungen des Kleinschen Rhombendodekaedertypus doppeltbrechender Granaten: einen zentralen Rhombus mit normalem Austritt einer Bisektrix und vier randliche Felder (Fig. 2).

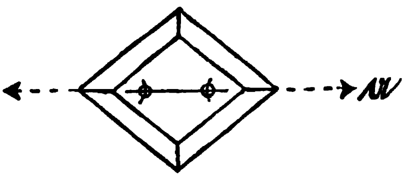


Fig. 2

Die Ebene der optischen Axen liegt in der Richtung der längeren Diagonale, die Elastizität in dieser Richtung ist grösser als in der Richtung der optischen Normalen, d. h. $= a$. Der scheinbare Axenwinkel ist sehr gross. Im übrigen ist das Material homogen, nur in einem Schliffe wurde ein einzelner sehr kleiner Einschluss wahrgenommen.

Bei Anwendung des Sauerstoffgebläses schmilzt der Andradit verhältnismässig leicht zu einem schwarzen, vollkommen isotropen Glase, das im Schliff nur schwer mit brauner Farbe durchsichtig wird. Vor dem gewöhnlichen Leuchtgasgebläse schmilzt er nur oberflächlich unter starkem Zusammensintern.

Die chemische Untersuchung ergab, dass der als Grossular bezeichnete Granat ein Kalkeisengranat sei, daher auch aus diesem Grunde die Wahl des obigen Namens gerechtfertigt sein dürfte.

Löslichkeit in Salzsäure.

In Salzsäure ist er unter Abscheidung eines unwesentlichen Rückstandes löslich. 0.5634 gr Schmelze wurden mit Salzsäure unter fleissigem Umrühren auf dem Wasserbade digeriert. Schon nach relativ kurzer Zeit war die feingepulverte Substanz glatt gelöst. Die abgeschiedene Kieselsäure betrug 0.2067 gr = 36.69 %; nach dem Verflüchtigen derselben mit Fluss- und Schwefelsäure blieb ein Rückstand von 0.0005 gr = 0.09 %. Demnach darf man diesen Granaten mit Salzsäure wohl als vollkommen zersetzbar bezeichnen.

Aufschliessung mit Borsäureanhydrid.

War der Andradit schon mit Salzsäure zersetzbar, so durfte man erwarten, dass er sich mit Borsäureanhydrid noch leichter und vollständiger würde aufschliessen lassen. Zwei nach dieser Richtung angestellte Untersuchungen zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung rechtfertigten diese Vermutung. Es wurden 0.5950 gr der ungeschmolzenen Substanz mit 10 gr Borsäureanhydrid und 0.4362 gr mit 8 gr Borsäureanhydrid aufgeschlossen. Die Schmelzdauer betrug bei beiden Versuchen annähernd eine Stunde. Die Schmelzen waren dunkelgrau bis bräunlich gefärbt und lösten sich ohne Schwierigkeit innerhalb einer viertel Stunde in salzsaurem Methylalkohol. Die erste Analyse ergab bei der Kieselsäurebestimmung einen geringen Rückstand von 0.0002 gr = 0.03 %, was die vollkommene Aufschliessbarkeit des Granaten klar bewies. Bei der zweiten Analyse war ein wägbarer unlöslicher Rückstand überhaupt nicht zu konstatieren.

Die Eisenoxydulbestimmung führte zu folgenden Werten: in 0.3035 gr bezw. 0.4607 gr angewandter Substanz waren 0.001638 gr resp. 0.002457 gr Eisen enthalten, die 0.002106 gr und 0.003159 gr Eisenoxydul oder 0.69 % entsprechen. Aus den Analysen hatten sich für Gesamteisenoxyd 0.1782 gr bezw. 0.1316 gr ergeben.

Analytische Ergebnisse.

I.

SiO_2	0.218600 gr	=	36.74 %
Al_2O_3	0.009000 „	=	1.51 „
Fe_2O_3	0.173667 „	=	29.19 „
FeO	0.004080 „	=	0.69 „
MnO	0.001700 „	=	0.29 „
CaO	0.186900 „	=	31.41 „
MgO	0.004100 „	=	0.69 „
	0.598047 gr		100.52 %

II.

SiO_2	0.160700 gr	=	36.84 %
Al_2O_3	0.005500 „	=	1.27 „
Fe_2O_3	0.128276 „	=	29.41 „
FeO	0.002991 „	=	0.69 „
MnO	0.001000 „	=	0.23 „
CaO	0.136900 „	=	31.38 „
MgO	0.003700 „	=	0.85 „
	0.439067 gr		100.67 %

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		statt
SiO_2	36.79	Si	17.30	28.40	0.609100	0.609100	3.096	3.00
Al_2O_3	1.39	Al	0.74	27.08	0.027212	0.196731	1.000	1.00
Fe_2O_3	29.30	Fe	20.51	56.00	0.366250			
FeO	0.69	Fe	0.54	56.00	0.009583	0.593022	3.014	3.00
MnO	0.26	Mn	0.20	55.09	0.003657			
CaO	31.40	Ca	22.43	40.00	0.560730			
MgO	0.77	Mg	0.47	24.38	0.019069			
	100.60	O	38.41	16.00	2.400619	2.400619	12.203	12.00

Spezifisches Gewicht.

0.5044 gr verdrängten bei 17.0° — 0.138115 gr Wasser = 3.660 spezifischem Gewicht; von der geschmolzenen Substanz verdrängten 0.5284 gr bei 18.5° bezw. 19.0° — 0.166262 gr Wasser, welche Werte einem spezifischen Gewicht von 3.171 entsprechen. Die Differenz zwischen beiden spezifischen Gewichten beträgt 0.489 = 13.36 %.

Brechungsexponent.

Auch der Andradit liefert bei seiner hohen Durchsichtigkeit für optische Untersuchungen ein sehr geeignetes Material; seine schwarze, nur in feinsten Splitterchen durchsichtig werdende Schmelze dagegen ist für solche Bestimmungen nur wenig brauchbar. Die Versuche zur Ermittlung des Brechungsvermögens mussten sich daher bei der Schmelze auf die Anwendung von Natriumlicht beschränken. Es wurden drei Prismen untersucht, aus deren Messungen sich Brechungsexponenten ergaben, die schon in der dritten Dezimale Abweichungen zeigen.

I. Prisma (ungeschmolzener Andradit):

$$\varphi = 21^\circ\, 07'\, 30'';$$
$$\delta_{Li} = 19^\circ\, 06'\, 30'',\quad \delta_{Na} = 19^\circ\, 22'\, 00',\quad \delta_{Tl} = 19^\circ\, 37'\, 00'';$$
$$\text{daraus } n_{Li} = 1.8763,\quad n_{Na} = 1.8878,\quad n_{Tl} = 1.8890;$$
$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0227.$$

II. Prisma (geschmolzener Andradit):

$$\varphi = 7^\circ\, 31'\, 30'';$$
$$\delta_{Na} = 6^\circ\, 10'\, 00''\ (\pm\, 2'\, 00'');$$
$$\text{daraus } n_{Na} = 1.8165.$$

III. Prisma (geschmolzener Andradit):

$$\varphi = 7^\circ\, 29'\, 30'';\quad \delta_{Na} = 6^\circ\, 09'\, 30''\ (\pm\, 30'');$$
$$\text{daraus } n_{Na} = 1.8190.$$

IV. Prisma (geschmolzener Andradit):

$$\varphi = 7^\circ\, 34'\, 30'';\quad \delta_{Na} = 6^\circ\, 13'\, 30''\ (\pm\, 1'\, 00'');$$
$$\text{daraus } n_{Na} = 1.8176.$$

Das arithmetische Mittel aus diesen drei Messungen ist also für n_{Na} = 1.8177. Danach ist der Brechungsexponent des geschmolzenen Andradits um 0.0701 kleiner als der des ungeschmolzenen Minerals.

Musste man schon nach den Resultaten der chemischen Untersuchung die Zugehörigkeit dieses Granaten zur Reihe der Kalkeisengranaten annehmen, so wurde diese Annahme nach der Bestimmung seines hohen Brechungsexponenten und seines hohen spezifischen Gewichtes zur Gewissheit. Vergleicht man überdies die Gesamtuntersuchungsergebnisse des Andradits mit denjenigen des Demantoids von Polewskoi-Zawod, so kann kaum noch ein Zweifel darüber bestehen, dass dieser Granat in der Tat ein Demantoid sei.

VIII. Grossular von Xalostoc (Mexiko).

Die meist parallel miteinander verwachsenen Krystalle dieses Grossulars von der Form ∞ (110) sind schön hell bis dunkel rosenrot gefärbt und mehr durchscheinend als durchsichtig. Die geringe Durchsichtigkeit ist zum Teil durch ausserordentlich zahlreiche unregelmässig verlaufende feine Risse und Sprünge bedingt. Im Schliffe farblos werdend, zeigen sie im polarisierten Lichte stellenweise an Menge nicht unbedeutende farblose Einschlüsse von schwacher Licht- und Doppelbrechung, die sich an manchen Stellen perimorphosenartig anhäufen. Zum Teil bestehen dieselben aus krystallographisch umgrenzten Quarzindividuen. Zu den chemischen Untersuchungen wurde natürlich möglichst von Einschlüssen freies Material ausgewählt. Vor dem gewöhnlichen Gebläse schmolz der ziemlich fein gepulverte Grossular nur schwer, dagegen sehr leicht bei Anwendung des Sauerstoffgebläses zu einem vollkommen pelluciden gelb-bräunlichen Glase.

Löslichkeit in Salzsäure.

In Salzsäure löste sich dasselbe schon nach Verlauf von etwa drei Stunden unter gallertartiger Abscheidung der Kieselsäure. 0.5032 gr angewandter Substanz hinterliessen einen kaum wägbaren Rückstand von annähernd 0.0002 gr = 0.04 %. Hieraus darf man wohl folgern, dass der Grossular durch Salzsäure ohne Rückstand zersetzbar sei. Die Kieselsäure betrug 0.2053 gr = 40.80 %.

Aufschliessung durch Borsäureanhydrid.

Für die analystischen Untersuchungen wurden 0.6921 gr bezw. 0.9643 gr des ungeschmolzenen Materials mit je 10 gr

Borsäure aufgeschlossen. Bereits nach halbstündiger Schmelzdauer resultierten stark durchscheinende und nur wenig gefärbte Schmelzen, die sich innerhalb 10—15 Minuten leicht und vollkommen in Salzsäuremethylester lösten. Die abgeschiedenen Kieselsäuremengen hinterliessen nach ihrer Verflüchtigung durch Fluss- und Schwefelsäure minimale Rückstände von 0.0002 bezw. 0.0001 gr = 0.03 resp. 0.01 % der angewandten Substanz. Auch dieser Granat ist also wie alle Granaten, die nicht etwa kleine Beimengungen von unlöslichem Chromoxyd enthalten, durch Borsäureanhydrid leicht und vollständig aufschliessbar.

Die Gesamteisenmenge wurde durch die Analysen zu 0.0048 gr = 0.69 % bezw. 0.0061 gr = 0.63 % bestimmt. Bei der Titrierung ergaben 0.5668 bezw. 0.6466 gr Substanz 0.001912 und 0.0021856 gr Eisen, was 0.002459 und 0.002810 gr Eisenoxydul oder 0.43 % entspricht. Der Grossular von Xalostoc enthält demnach im Durchschnitt 0.18 % Eisenoxyd neben 0.43 % Eisenoxydul.

Analytische Ergebnisse.

I.

SiO_2	0.282000 gr	=	40.75 %
Al_2O_3	0.149600 „	=	21.62 „
Fe_2O_3	0.001464 „	=	0.21 „
FeO	0.003002 „	=	0.43 „
MnO	0.008200 „	=	1.18 „
CaO	0.245800 „	=	35.52 „
MgO	0.002100 „	=	0.30 „
	0.692166 gr	=	100.01 %
Glühverlust	0.002800 „	=	0.41 „
	0.694966 gr	=	100.42 %

II.

SiO_2	0.393600 gr	=	40.82 %
Al_2O_3	0.210000 „	=	21.78 „
Fe_2O_3	0.001452 „	=	0.15 „
FeO	0.004183 „	=	0.43 „
MnO	0.009200 „	=	0.95 „
CaO	0.344500 „	=	35.73 „
MgO	0.004600 „	=	0.48 „
Glühverlust	0.003900 „	=	0.40 „
	0.971435 gr	=	100.74 %

	%		r	Atom-gew.	Molekular-zahlen	Verhältnis der Molekularzahlen		Theorie
SiO_2	40.79	Si	19.18	28.40	0.675317	0.675317	3.162	3.00
Al_2O_3	21.70	Al	11.50	27.08	0.424827	} 0.213574	1.000	1.00
Fe_2O_3	0.18	Fe	0.13	56.00	0.002321			
FeO	0.43	Fe	0.33	56.00	0.005972			
MnO	1.07	Mn	0.83	55.09	0.015051			
CaO	35.63	Ca	25.45	40.00	0.636257	} 0.666938	3.123	3.00
MgO	0.39	Mg	0.24	24.38	0.009658			
	100.19	O	42.53	16.00	2.658176	2.658176	12.446	12.00

Spezifisches Gewicht.

3.0350 gr der in kleine Splitter zerschlagenen und wohl ausgekochten Substanz verdrängten im Pyknometer bei 16° bezw. 15°—0.864222 gr Wasser; dem entspricht ein spezifisches Gewicht von 3.506. Der geschmolzene Grossular musste zur Unschädlichmachung zahlreicher Bläschen ziemlich fein gepulvert werden: 1.2744 gr dieses Pulvers verdrängten bei 17°—0.443774 gr Wasser = 2.866 spezifisches Gewicht.

Brechungsexponent.

Der Grossular von Xalostoc ist der einzige der untersuchten Granaten, dessen Schmelze von so besonders schöner Durchsichtigkeit war, dass deren Brechungsvermögen für Lithium-, Natrium- und Thalliumlicht mit derselben Genauigkeit wie bei den durchsichtigen ungeschmolzenen Granaten bestimmt werden konnte. Während das übrige Untersuchungsmaterial aus Granaten bestand, die, mit Ausnahme des Melanits von Frascati, bei fast undurchsichtigen Schmelzen im ungeschmolzenen Zustande eine mehr oder minder hohe Pelluzidität aufwiesen, lagen die Verhältnisse hier fast umgekehrt. Von den untersuchten Prismen des ungeschmolzenen Grossulars, die infolge der ungünstigen Beschaffenheit des Materials zum Teil doppelte oder stark verzerrte Spektren lieferten, führten bei der Bestimmung des Brechungsvermögens nur zwei zu brauchbaren Werten. Auch von der Schmelze

mussten mehrere sehr schöne Prismen wegen der in ihnen vorhandenen störenden Schmelzschlieren von der Untersuchung ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse der Brechungsexponentbestimmungen sind folgende:

I. Prisma:

$$\varphi = 10^\circ 16' 30'';$$

$$\delta_{Li} = 7^\circ 34' 00'' (\pm 30''), \delta_{Na} = 7^\circ 37' 00'', \delta_{Tl} 7^\circ 40' 30'' (\pm 30'')$$

daraus $n_{Li} = 1.7317$, $n_{Na} = 1.7365$, $n_{Tl} = 1.7417$;

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0100.$$

II. Prisma:

$$\varphi = 38^\circ 58' 00'';$$

$$\delta_{Li} = 31^\circ 36' 30'' (\pm 30''), \delta_{Na} = 31^\circ 48' 30'', \delta_{Tl} = 32^\circ 01' 00'' (\pm 30);$$

daraus $n_{Li} = 1.7320$, $n_{Na} = 1.7363$, $n_{Tl} = 1.7405$;

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0085.$$

III. Prisma (Schmelze):

$$\varphi = 37^\circ 24' 00'';$$

$$\delta_{Li} = 25^\circ 02' 00'', \delta_{Na} = 25^\circ 13' 00'', \delta_{Tl} = 25^\circ 23' 00'' (\pm 30'');$$

daraus $n_{Li} = 1.6165$, $n_{Na} = 1.6208$, $n_{Tl} = 1.6247$;

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0082.$$

IV. Prisma (Schmelze):

$$\varphi = 19^\circ 37' 00'';$$

$$\delta_{Li} = 12^\circ 20' 00'' (\pm 30''), \delta_{Na} = 12^\circ 25' 30'', \delta_{Tl} = 12^\circ 31' 30'' (\pm 30'');$$

daraus $n_{Li} = 1.6156$, $n_{Na} = 1.6201$, $n_{Tl} = 1.6251$;

$$n_{Tl} - n_{Li} = 0.0095.$$

Schlussbetrachtung.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchungen lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

1. Die Kalkeisengranaten sind in geschmolzenem Zustande mit Salzsäure mehr oder weniger vollkommen zersetzbar, mit Borsäureanhydrid lassen sie sich mit Ausnahme des chromhaltigen Demantoids ohne Rückstand aufschliessen; ihr spezifisches Gewicht vermindert sich durch den Schmelzprozess im Durchschnitt um 13%; ihr Brechungsexponent wird hierbei gleichfalls kleiner, doch beschränkt sich die Abnahme desselben auf die zweite Dezimale und beträgt, in Prozenten ausgedrückt, im Durchschnitt etwa 4.2%.

2. Die Eisentongranaten werden nach dem Schmelzen durch Salzsäure relativ wenig zersetzt, Borsäureanhydrid hingegen schliesst sie vollständig auf. Ihr spezifisches Gewicht ist rund 20% kleiner als jenes, welches ihnen im ungeschmolzenen Zustande zukommt.

3. Die geschmolzenen Magnesiatongranaten sind, soweit chromhaltige Varietäten in Betracht kommen, durch Salzsäure nur in geringem Masse zersetzbar, sie werden durch Borsäureanhydrid nur unvollkommen, d. h. unter Abscheidung einer fast lediglich aus Chromoxyd bestehenden, in Salzsäure so gut wie unlöslichen Verbindung aufgeschlossen. Ihr spezifisches Gewicht ist durchschnittlich etwa 12.5% kleiner als das der ungeschmolzenen hierher gehörigen Granaten. — Die Eisentongranaten sowohl wie die Magnesiatongranaten liefern nach dem Schmelzen keineswegs Gläser, sondern krystalline Erstarrungsprodukte (Taf. I., Fig. 1 u. 2) und bilden in dieser Beziehung eine Ausnahme von den übrigen

Granaten. Aus diesem Grunde dürfte es kaum möglich sein, eine Veränderung bezw. Abnahme ihres Brechungsvermögens in eindeutiger Weise zu konstatieren, da ihr krystalliner Erstarrungszustand aus dem Schmelzfluss jedenfalls auch eine Funktion der Schmelzbedingungen ist.

4. Die Kalktongranaten lassen sich nach dem Schmelzen sowohl durch Salzsäure wie durch Borsäureanhydrid aufschliessen. Die Abnahme des spezifischen Gewichts beträgt bei ihnen annähernd 18%; der Brechungsexponent verringert sich schon deutlich in der ersten Dezimale und zwar um annähernd 6.6%.

Tabellarische Zusammenstellung der Resultate.

I.

Name	Fundort	Farbe: Ungeschmolzen: Makroskopisch	Farbe: Ungeschmolzen: Mikroskopisch	Farbe: Geschmolzen: Makroskopisch	Farbe: Geschmolzen: Mikroskopisch	Beschaffenheit	Bemerkungen
Grossular	Xalostoc	rosenrot	hellrosa bis farblos	bräunl.-gelb	farbl. b. licht-gelblich	glasig	
Pyrop	Color.River	blutrot	hellrötl. bis farblos	grauschwarz	farblos mit rotbräunlichen Kryställchen v. Chromit	krystallin	
Pyrop	Meronitz	dunkelweinr.	„ „ „	dunkelgrau bis gelblich		„	
Almandin	Ceylon	wein- b. braunr. ins Violettrote	„ „ „	schwarz mit bläulichem metallischem Glanz	lichtbräunlich-gelb b. farblos mit schwarzen Kryst.-Skelett. von Magnetit	„	magnetisch
Almandin	Jeypoor	dunkel bis bräunlich-rot	„ „ „			„	magnetisch
Melanit	Frascati	sammetschw.	gelblich-braun	schwarz	dunkelbraun	glasig	
Andradit	Dognaczka	grün bis gelbl.-grün	lichtgrünl. bis farbl.	schwarz	braun	„	
Demantoid	Polewskoi-Zawood	gelbgrün, smaragdgrün	„ „ „	dunkelbraun	braunrot	„	magnetisch

II.

Name	Fundort	Löslichkeit in HCl (Geschmolzen)	Aufschliessbarkeit durch B_2O_3 Ungeschmolzen	Aufschliessbarkeit durch B_2O_3 Geschmolzen
Grossular	Xalostoc	vollkommen	vollkommen	
Pyrop	Color.River	teilweise (82 %)		unvollkommen, d. h. unter Abscheidung von Cr
Pyrop	Meronitz	„ (84 „)		unvollkommen, d. h. unter Abscheidung von Cr
Almandin	Ceylon	„ (72 „)	vollkommen	
Almandin	Jeypoor	„ (74 „)	vollkommen	
Melanit	Frascati	unvollkommen	vollkommen	
Andradit	Dognaczka	vollkommen	vollkommen	
Demantoid	Polewskoi-Zawod	unvollkommen, d. h. unter Abscheidung von Cr	unvollkommen d. h. unter Abscheidung von Cr	

Name	Fundort	Sp.Gw.	n_{Li}	n_{Na}	n_{Tl}	$n_{Tl}-n_{Li}$	Sp.Gw.	n_{Li}	n_{Na}	n_{Tl}	$n_{Tl}-n_{Li}$
Grossular	Xalostoc	3.506	1.7319	1.7364	1.7411	0.0092	2.866	1.6161	1·6205	1.6249	0.0088
Pyrop	Colorado River	3.715	1.7371	1.7417	1.7463	0.0092	3.190	—	—	—	—
Pyrop	Meronitz	3.679	1.7417	1.7463	1.7505	0.0088	3.251	—	—	—	—
Almandin	Ceylon	4.040	1.7724	1.7779	1.7825	0.0099	3.009	—	—	—	—
Almandin	Jeypoor	4.025	1.7763	1.7815	1.7862	0.0099	3.240	—	—	—	—
Melanit	Frascati	3.774	1.8471	1.8560	1.8658	0.0187	3.263	1.7526	1.7667	—	—
Andradit	Dognaczka	3.660	1.8763	1.8878	1.8990	0.0227	3.171	—	1.8177	—	—
Demantoid	Polewskoi-Zawod	3.801	1.8767	1.8884	1.8999	0.0232	3.335	—	1.8110	—	—

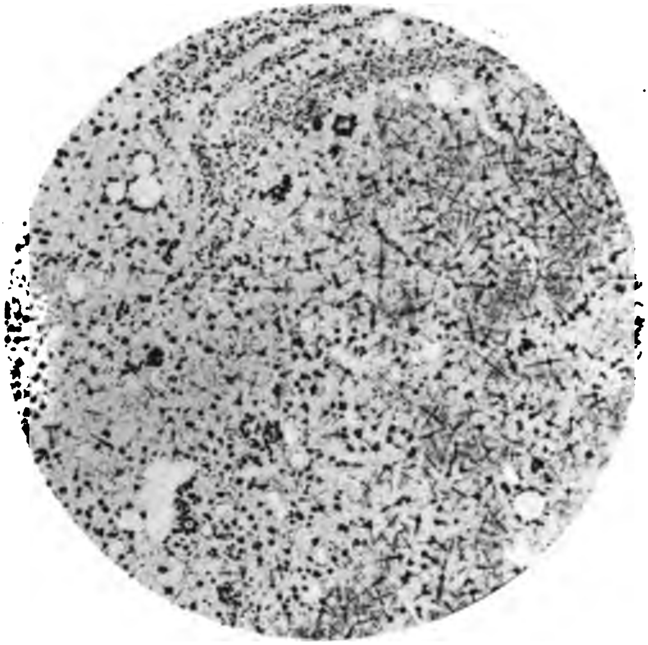


Fig. 1. Pyrop von Meronitz (geschmolzen).



Fig. 2. Almandin von Ceylon (geschmolzen)



Fig. 1. Almandin von Ceylon.



Fig. 2. Almandin von Jeypoor. Indien.
+ Nicols.